

ХVI ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ



**СТРУКТУРА И ДИНАМИКА  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ**

**ЯЛЬЧИК-2009**

**СБОРНИК СТАТЕЙ**

*ЧАСТЬ 1*

ЙОШКАР-ОЛА – УФА – КАЗАНЬ – МОСКВА  
2009

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
МАРИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ УНЦ РАН  
КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ РАН  
ООО "РЕЗОНАНСНЫЕ СИСТЕМЫ LTD"  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК  
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН  
АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН  
МП "МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС"

## **СТРУКТУРА И ДИНАМИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ**

Сборник статей

Выпуск XVI

Часть 1

ЙОШКАР-ОЛА – УФА – КАЗАНЬ – МОСКВА  
2009

**УДК 544**  
**ББК 24.5**  
**С87**

**Статьи в сборнике публикуются на основании решения рецензионной комиссии**

**Рецензионная комиссия:** Алентьев А.Ю., Богданова Ю.Г., Гребенников С.Ф., Грунин Ю.Б., Костина Ю.В., Кулагина Т.П., Лебедев Ю.А., Пестряев Е.М., Полищук Р.Ф., Рабинович А.Л., Ремизов А.Б., Ролдугин В.И., Ронова И.А., Рудой Ю.А., Смотрина Т.В., Фельдман Э.Б., Чалых А.А., Шиховцева Е.С.

**Редакционная коллегия:** Грунин Ю.Б., Смотрина Т.В., Панюшкина Н.В., Пасынкова О.И.

**С 87 Структура и динамика молекулярных систем:** сб. статей. Вып. XVI. Ч.1. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2009. - 314 с.  
ISBN978-5-8158-0706-8

Сборник статей подготовлен по материалам, представленным участниками XVI Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем". Содержание сборника отражает основные направления в физико-химии молекулярных систем на современном уровне развития науки.

Издание адресовано специалистам, работающим в области физики, химии молекул и молекулярных систем, а также молекулярной биологии.

Сборник издан при финансовой поддержке Марийского государственного технического университета, Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-06033).

**УДК 544**  
**ББК 24.5**

ISBN978-5-8158-0706-8

© Марийский государственный  
технический университет, 2009

# СТРУКТУРА И ДИНАМИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Сборник статей  
Выпуск XVI  
Часть 1

Компьютерная верстка *Н.В. Панюшкина*  
*Т.В. Смотрина*

Подписано в печать                      Формат 60X84/16  
Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Усл. печ. л.                      . Уч.-изд.л.  
Тираж 250 экз. Заказ №                      . С-                      .

Марийский государственный технический университет  
424000 Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3

Отпечатано в редакционно-издательском центре  
Марийского государственного технического университета  
424006 Йошкар-Ола, ул. Панфилова, 17

## Введение

Интенсивное развитие мировой науки, постоянно возрастающий спрос на материалы, обладающие принципиально новыми свойствами, ставят перед учеными чрезвычайно сложные исследовательские задачи теоретического и прикладного характера. Успеху в решении такого рода задач может способствовать квалифицированное обсуждение наиболее важных и актуальных проблем развития соответствующих направлений науки. Именно с этой целью и проводятся наши ежегодные конференции "Структура и динамика молекулярных систем".

В настоящем рецензируемом сборнике статей представлены материалы докладов XVI Всероссийской научной конференции "Структура и динамика молекулярных систем". Тематика материалов, представленных участниками конференции, включает шесть основных научных направлений:

1. Синтез, структура и динамика полимерных систем.
2. Структура, динамика, сорбционные и поверхностные явления в коллоидных и дисперсных системах.
3. Теоретические методы и моделирование структуры и динамики молекулярных систем.
4. Биополимерные системы и биомедицинские объекты.
5. Физико-химические процессы в молекулярных системах.
6. Новые методики и инструментальные методы исследования молекулярных систем.

Сборник состоит из трех частей и содержит более 180 оригинальных статей, авторы которых представляют многие научно-исследовательские и образовательные учреждения нашей страны и зарубежья.

Большое количество разнообразных работ, содержание которых отражено в настоящем сборнике, свидетельствует об обширности современных проблем, стоящих перед теорией и практикой молекулярных систем, и в полной мере отражают современное состояние и перспективы развития соответствующих отраслей науки.

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ РАЗВИТИЯ

Р.Ф. Полищук

*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва*

Данная конференция посвящена структуре и динамике молекулярных систем. Цель данного доклада - дать эскизно современную общую научную картину мира, в которую органично входит изучение молекулярных систем как встроенный блок общей картины современного знания.

Развитие знания есть развитие его разрешающей способности, дающей новое представление о соединении открывающихся при этом элементов мира в единое целое. Сегодня мы видим физику мира как физику вакуума, квантами возбуждения которого являются струны (точнее, суперструны или браны как их многомерное обобщение), различные резонансные моды, колебания которых образуют все элементарные частицы, способные при высоких энергиях переходить друг в друга. Струнная гипотеза удивительным образом соединяет идеи глубокого единства мира и его существенного многообразия. В первые доли секунды после Большого Взрыва 13,7 миллиардов лет тому назад кварки и лептоны образовали электроны и нуклоны, из которых мы состоим. В недрах взрывающихся сверхновых звёзд в результате термоядерных реакций возникли тяжёлые химические элементы всей таблицы Менделеева. Масса звёзд определяется кубом отношения образованной фундаментальными физическими константами (скорость света, постоянная Планка и постоянная тяготения Ньютона) планковской массы к массе нуклона (протона и нейтрона), что стало предпосылкой формирования достаточного для возникновения жизни уровня сложности организации материи. Атомы стали образовывать молекулы, квазиустойчивые полимерные биомолекулы с помощью гиперциклов, поддерживаемых переработкой низкоэнтропийного излучения Солнца в высокоэнтропийное излучение Земли, естественно образовали живые информационные системы с рождением, авторепликацией и перезаписью информации (памятью). Интуиции теории катастроф объясняют соединение предельной редкости феномена жизни в космосе в результате сочетания ряда необходимых для её появления условий со структурной устойчивостью её появления (например, около каждой звезды существует небольшая зона совместимых с поддержанием жизни температур). Парадигма синергетики естественной самоорганизации физических систем в результате коллективных взаимодействий делает излишней гипотезу творения мира трансцендентным субъектом, но допускает понимание человека, соз-

данного космосом по закону космоса, как смыслового центра Вселенной.

Именно простые элементы способны сочетаться и образовывать сложные структуры. Человек видит и мыслит многообразный мир в терминах инвариантов, образующих растущую по степени общности систему. Интуиции теории калибровочных полей подсказывают, как симметрия диктует взаимодействие, как локализация симметрии (зависимость параметров симметрии от места и времени) рождает динамику, направленную на восстановление симметрии (так волны уносят возмущение от брошенного в озеро камня): законы постоянства, сохранения уравнивают и дополняют законы динамики. Теория относительности соединила модусы пространства и времени, и динамика стала проявлением данной в модусе времени структуры, имеющей реальность в модусе пространства (пространство образовано одновременно сосуществующими событиями). Существенная сложность мира проявляется в существенном различии организации физических систем различных уровней: психология не является прикладной биологией, биология не является прикладной химией, химия не является прикладной теорией струн. Но многообразие и сложность мира диалектически замкнуты на его смысловое единство и простоту его элементов. При этом мир и единая для всех истина мира есть процесс. В этом процессе неизбежны как возникновение религиозно-мифологической стадии познания мира и самопознания человека, так и её преодоление.

Современная картина мира опирается на парадигмы *релятивизма*, *квантовости* и *фрактальности*. Релятивизм устанавливает особый статус скорости света, соединяющий пространство и время воедино. Квантовость отрицает геометрическую пустоту с помощью принципа неопределённости Гейзенберга и отрицает бесконечную делимость пространства-времени: ошибочен бесконечный предельный переход «и так далее до бесконечности», поскольку на микроуровне возникает новая физика, которая заказывает новую математику. А концепция синергетики, концепция единого динамического хаоса, сменившая концепцию хаоса и порядка как самых общих понятий термодинамики, устанавливает динамику ветвящихся процессов в многомерном пространстве параметров порядка физической системы (греческое слово «фюсис» означает «природа», так что физика в широком смысле этого слова обнимает всю реальность, членясь на психологию как физику эмоций, на социологию как физику социума, на химию как физику химических реакций и так далее). Случайность оказывается случайным пересечением необходимых нитей, где симметрия вероятностей наступления событий сочетается с асимметрией реализации одного из них, так что необходимость пробивается через случайность и сама является предпосылкой случай-

ности. Проекция многомерной траектории на одномерную ось времени или пространства принимает вид случайного временного ряда, отвечающего описанию сейсмических колебаний земной поверхности, кардиограмме или энцефалограмме, колебаниям курса валют и так далее. Возникшая недавно *эконофизика* улавливает закономерности поведения уже не беспамятных элементарных частиц, как в физике струн, а субъектов с памятью и стратегией и тактикой субъективного поведения. Здесь снова возникает новая математика и новая теория игр.

Первой научной картиной мира стала ньютонова механика, позволяющая рассчитывать траектории космических кораблей, но превратившая мир в мёртвую механическую машину. Познание извлекает самотождественно-неподвижную сущность мира многообразных изменчивых явлений. У Птолемея совершенные небесные тела имели совершенную шаровую форму и совершенные круговые траектории, которых пришлось брать много. Это было первой формой разложения функции на гармоники. У Коперника центр вращения переместился в точку вблизи Солнца (сегодня это барицентр Солнечной системы). У Кеплера окружности планетных траекторий были сжаты в эллипсы, эксцентриситет которых нарушил совершенство симметричной окружности, но точно решил задачу двух тел ньютоновой гравитации. Ньютон в 1687 году установил новый абсолют - у него каждая планета отзывается на тяготение каждой другой планеты и небесной звезды, но подчиняется единому для всех тел Вселенной закону всемирного тяготения. Представление о человеке расщепилось на мистическое и механическое. Сегодня человека считают биокомпьютером, создаются искусственные интеллектуальные системы. Но мозг и тело человека как часть его мозга образует непрерывно изменяющуюся динамическую систему, тогда как компьютер следует извне заложенной в него программе. Живая система отличается от неживой притоком свободной энергии и упорядочения, обеспечивающим самокоррекцию наследственного биологического кода и катализирование биохимических реакций, а человек отличается дополнением биологического наследственного кода кодом социокультурным. Язык возник в процессе антропогенеза, когда предок человека стал сталкивать предметы природы друг с другом и создал развивающееся виртуальное пространство культуры, логика которого продиктована логикой реалий, но которое является их образом, но не самими реалиями - именно в этом пространстве культуры существуют искусство, религия, наука и философия.

Максвелл в 1864 году создал электродинамику, неизбежно связанный кругом неизбежно упрощённых понятий ньютоновой механики. Наука есть развивающееся понятие - из исходных простых понятий произрастает всё древо познания. Эйнштейн в 1905 году эксплицировал

имплицитное содержание электродинамики Максвелла. Это была специальная теория относительности. По релятивистскому закону сложения скоростей любая скорость плюс скорость света равна снова скорости света. В этом смысле скорость света подобна бесконечности: прибавление любой конечной величины к бесконечности даёт снова бесконечность. Вакуум, очевидно, имеет световую природу: любой инерциально движущийся относительно вакуума наблюдатель неподвижен относительно вакуума (но ускорения вакуум чувствует: возникает асимметрия ударов с противоположных сторон на воображаемую невесомую тонкую стенку возникающих и исчезающих виртуальных пар частица-античастица - ведь вакуум флуктуирует, кипит). Кроме того, пространственная локализация места, точки в вакууме не является первичным понятием. Координатный и импульсный базисы гильбертова пространства состояний физической системы равноправны: частицы и поля являются, говоря словами Дирака, разными словами для обозначения одного и того же объекта. Для точечной локализации требуется сложение бесконечного множества импульсов с различной длиной волны, компенсирующих друг друга всюду, кроме одной точки. В то же время эквивалентная частице одна волна заполняет сразу всё пространство.

Если в космосе включить лампочку, то спустя секунду расстояние между улетевшими вправо и влево фотонами будет равно 600 000 км, но в системе правого фотона скорость левого фотона равна 300 000 км/с. Скорость увеличения расстояния между частицами может быть любой, но скорость распространения взаимодействий физических полей и скорость передачи информации не превосходит скорости света в вакууме (у Ньютона вся Вселенная одновременно чувствовала изменения положения создающей гравитационное поле массы, понимаемой сегодня как масса-энергия и гравитационный заряд). Общая теория относительности учла конечную скорость распространения гравитационного взаимодействия. В квантовой гравитации оно создаётся обменом между гравитирующими телами (а все тела, даже имеющие только массу светового движения «безмассовые» частицы, гравитируют) виртуальными безмассовыми гравитонами спина 2.

Универсальность гравитации соединилась с универсальностью геометрии пространства-времени. Гравитация свелась к кривизне пространства-времени: материя указывает пространству-времени, как ему искривляться, а геометрия указывает материи, как её двигаться. Например, в системе отсчёта Солнечной системы винтовая мировая линия Земли, вращающаяся вокруг мировой линии Солнца (точнее, вокруг центра масс Солнечной системы, смещённого относительно центра Солнца примерно на его радиус примерно в сторону Юпитера), отвечает смещениям со скоростью 30 км/с вдоль пространства и со скоростью

300 000 км/с вдоль оси времени. В проекции на пространство Земля выглядит движущейся под действием сил тяготения, а в искривлённом пространстве-времени Земля движется просто по инерции. Геометризовать остальные физические взаимодействия удаётся с помощью открытия дополнительных измерений зернистого пространства-времени, не видимых на опыте из-за их малости (так, например, шланг издали кажется одномерным, хотя вблизи он двухмерен, а с учётом толщины резины - трёхмерен). Дополнительные степени свободы колебания струн дают новые измерения. Здесь работает интуиция фейнмановского интеграла по путям эволюции физической системы: сложение всех путей в пространствах различной топологии и размерности даёт в результате их взаимной компенсации наиболее вероятную эволюцию в определённом пространстве в соответствии с принципом экстремума действия. В упрощённом виде этот принцип выражается в том, что состояние физической системы с малой энергией более вероятно, чем состояние с большой энергией. Всякая наблюдаемая физическая величина является собственным значением соответствующего оператора, и полная энергия замкнутой физической системы как собственное значение коммутлирующего с собою гамильтониана, сохраняется, но динамика открытой системы влечёт её в сторону изменения её энергии, а предоставленная самой себе система теряет свою энергию (например, Солнце теряет каждую секунду 4 мегатонны своей массы-энергии на излучение, из которых 2 килограмма света падает на Землю, запуская появление на ней флоры и поддерживая существование фауны).

Гравитация в форме классической общей теории относительности (квантовая теория гравитации ещё не построена) локализовала принцип эквивалентности Эйнштейна: гравитация локально эквивалентна инерции. Это означает, что внутри искусственного спутника Земли плотность энергии гравитационного поля равна нулю, а в ускоренной в плоском мире Минковского системе отсчёта она пропорциональна квадрату ускорения со знаком минус (при этом плотность массы-энергии слабых поперечных гравитационных волн положительна, тогда как отрицательная временная компонента компенсируется продольной пространственной компонентой). Мировые линии прогибающей пространство-время среды как усреднённого космологического субстрата направлены вдоль собственных направлений тензора Эйнштейна (уравнения тяготения приравнивают его тензору энергии-импульса материальных источников гравитационного поля). А пробные частицы движутся по геодезическим линиям максимальной длины. Поверхности, на которых скорость взаимного удаления геодезических или взаимного удаления мировых линий наблюдателей какой-то системы отсчёта становится световой, образует горизонт событий. Например, если Землю

сжать в шарик размером один сантиметр (это её гравитационный радиус, равный её удвоенной геометрической массе, равной полсантиметра), то вторая космическая радиальная скорость будет равна скорости света, и возникнет чёрная дыра (для Солнца гравитационный радиус равен 3 км). Дыра всё поглощает, не испуская даже света. Впрочем, в квантовой гравитации она, как обнаружил Стивен Хокинг, излучает: если одна частица виртуальной пары флуктуирующего вакуума успела упасть под горизонт, она для внешнего наблюдателя имеет отрицательную массу и уменьшает массу чёрной дыры, а оставшаяся частица положительной массы уходит наружу (для падающего в чёрную дыру наблюдателя и наблюдателя внешнего знаки масс противоположны в силу изменения сигнатуры их локальных пространств-времён).

Собственным временем наблюдателя является длина дуги его мировой линии. Она измеряется показаниями его атомных часов (здесь физика соприкасается с геометрией, рождая хроногеометрию: показания физического прибора приписываются геометрическому понятию «длина дуги»; метр сегодня определяется как пройденное светом расстояние за определённую долю секунды, а утверждения об изменении скорости света в вакууме лишены физического смысла - этот смысл имеют только операционально, через операции измерения и показания стандартных приборов, определяемые величины). В пространстве-времени «теорема Пифагора» звучит так: квадрат длины малого интервала между его двумя событиями равен разности квадратов временного и пространственного катетов (для разных состояний движения наблюдателя эти катеты разные; если бы вместо разности стояла сумма, то время ничем не отличалось бы от пространства). Для различных событий, соединяемых световой линией, идущей вдоль светового конуса, её длина, то есть собственное время светового наблюдателя, равно нулю.

Допустим, что наблюдатель движется от Земли до квазара на расстоянии 10 миллиардов световых лет со скоростью  $v$  и обратно. Расстояние  $l$  до квазара и время  $t$  полёта в его системе отсчёта умножается на релятивистский корень (делится на гиперболический косинус, изменяющийся от единицы до положительной бесконечности для бесконечного гиперболического угла, отвечающего приобретению световой скорости - ведь переход в движущуюся систему отсчёта отвечает гиперболическому повороту единичной 4-скорости наблюдателя) имеет вид (ниже  $c$  - скорость света):

$$l = l_0 (1 - v^2/c^2)^{1/2},$$

$$t = t_0 (1 - v^2/c^2)^{1/2}.$$

Для светового наблюдателя обе величины обращаются в нуль: наблюдатель тратит мгновение собственного времени на полёт туда и обратно, заставая Землю постаревшей на 20 миллиардов лет (парадокс

близнецов в его предельном выражении; кстати, Солнце как звезда второго поколения, горит 5 миллиардов лет и через 5-7 миллиардов лет прогорит и после имплозии, взрыва внутрь, взорвётся наружу и своей новой поверхностью может поглотить Землю).

*Преодоление световым наблюдателем нулевого расстояния за нулевое время нельзя считать движением!* Это исходное световое состояние. Кстати, для светового наблюдателя равно нулю и расстояние до квазара позади него, поскольку в указанной формуле получаем нуль и для минус скорости света движения наблюдателя: его трёхмерное пространство вырождается в двухмерное (соответствующий 2+2 расщеплению пространства-времени взамен привычного 1+3 расщеплению на время и пространство диадный формализм был предложен нами в 1973 году раньше других авторов).

Чем же отличается картина для наблюдателя спереди и сзади? Тем, что передняя небесная полусфера в силу релятивистской абберации света стягивается в апекс движения с неограниченным голубым смещением, а задняя - в антиапекс с неограниченным красным смещением, то есть растворяется, исчезает. Точно так же исчезает внешний мир для падающего в чёрную дыру наблюдателя при пересечении горизонта событий. При отражении светового наблюдателя от уголкового отражателя, меняющего скорость на противоположную, существующий и исчезнувший миры меняются местами (даже наличие или отсутствие частиц зависит от системы отсчёта наблюдателя).

Когда видимая Вселенная возникла после Взрыва, единое физическое взаимодействие расщепилось на сильное (склеивающее нуклоны в ядрах атомов вопреки отталкиванию одноимённых зарядов), электро-слабое и гравитационное (так и вода делится на газ, жидкость и лёд при охлаждении). Пока электрослабое взаимодействие не разделилось на электромагнитное и слабое, электроны были безмассовыми (их скорость равнялась световой, а масса равнялась частоте этой частицы-волны, умноженной на постоянную Планка).

Если мы имеем фотон или другую безмассовую частицу, мечущуюся зад-вперёд между двумя параллельными зеркалами, ей можно в системе отсчёта зеркал приписать локализацию в размере расстояния между зеркалами и массу, равную массе движения. В вакууме электрон систематически взаимодействует со скалярной (спина нуль; спин есть мера квантовой закрученности элементарной частицы) частицей *бозон Хиггса* (его должны открыть на Большом адронном коллайдере в Швейцарии) и меняет световую скорость движения на противоположную. Так электрон обретает ненулевую массу покоя (то же происходит с нейтрино).

Собственное значение квантового оператора скорости равно плюс-минус скорости света. Всё это означает, что световое состояние являет-

ся первичным, а состояние покоя, пространственное и временное протяжение, локализация в пространстве и времени, траектория частицы, ненулевая масса покоя обычной материи являются вторичными понятиями. Мы живём в квантовом мире, в квантовом фундаменте которого нет обычной пространства-времени-материи, нет скорости и ускорения.

Отсутствие континуального пространства-времени общей теории относительности следует также из следующего рассуждения. Мы можем разбить поверхность на треугольники и взять пространство с числом измерений, равным числу всех сторон всех треугольников. Три числа отвечают одному плоскому треугольнику. Вся поверхность тогда есть бесконечная последовательность чисел, точка бесконечномерного пространства. Беря сколь угодно малые треугольники, мы сколь угодно точно аппроксимируем искривлённую поверхность, получая её геометродинамическую координату как бесконечномерный вектор. Беря вместо треугольников тетраэдры с шестью рёбрами, получаем аналогичную координату трёхмерного мгновенного пространства Вселенной. Бесконечномерная матрица описывает изменение данного вектора, эволюцию Вселенной. Но произведение неопределённостей задания координаты и импульса, определяющего изменение координаты со временем, больше конечной величины (принцип неопределённостей Гейзенберга, следующий из некоммутативности операторов координаты и импульса), и бесконечно точное задание координаты означает полную неопределённость импульса. Но в физике существует только то, что можно измерить. Это означает, что континуальное пространство-время событий общей теории относительности есть отсутствующая в нашем квантовом мире идеализация.

Сама квантовая логика квантового мира отличается от обычной аристотелевой булевой логики с её значениями «истина» (единица) и «ложь» (нуль). Булева логика дистрибутивна, допускает раскрытие скобок:

$$a(b + c) = ab + ac.$$

Здесь умножение означает конъюнкцию «и», сложение - дизъюнкцию «или». Пусть первая буква  $a$  означает утверждение «частица движется справа налево» при одномерном движении вдоль некоторой оси, следующие буквы означают, соответственно, «частица находится, локализована в данном интервале  $(0;1)$  оси» и «частица находится вне интервала  $(0;1)$ ». Совокупность двух последних утверждений, соединённых связкой «или», является истинным (ведь они означают наличие частицы где-то на всей оси, которой некуда с неё деваться). Эта совокупность совместима с утверждением «и движется справа налево». То есть слева имеем истинное утверждение (единицу). Но из-за отсутствия точной локализации квантовой частицы как утверждение о её локализации

в указанном выше интервале, так и утверждение о локализации вне него, неверны (значения истинности - «нуль»). Умножение означает соединение этих утверждений с утверждением «и движется справа налево», что даёт справа сумму нулей. Противоречие  $1=0$  означает недистрибутивность квантовой логики. Физик Андрей Гриб приводит другой пример, беря утверждения: в городке «ограблен банк» одной из двух городских банд (других банд по условию задачи нет), «это сделала 1-я банда» и «это сделала 2-я банда». При дистрибутивной логике из отрицания утверждения «это сделала 1-ая банда» следует «это сделала 2-я банда» (больше никому). В недистрибутивной логике такой вывод запрещён. Но дистрибутивная логика макромира вытекает из недистрибутивной квантовой логики.

Квантовая механика тоже не завершена: уравнение Шредингера не описывает редукцию определяющей квантовую систему волновой функции при квантовом измерении. Например, пока мы не знаем, по какой траектории движется электрон при падении на препятствие с двумя щелями, тот движется сразу через обе щели как волна и даёт на экране за препятствием интерференционную картину. Но если мы подматриваем, через какую щель электрон движется, он ведёт себя как частица, и интерференция исчезает: наблюдение с помощью фотонов изменяет состояние квантовой системы. Точно так же человек, чрезмерно осмысливающий своё поведение, меняет своё состояние. Но человек не только осознаёт себя, но и просто существует, и чрезмерно рассудочное поведение (например, непрерывное творение *молитвы иисусовой* в практике *исихазма*, священнобезмолвия, или чрезмерное увлечение медитацией в практике йоги) нарушает гармонию спонтанного и рассудочного начал человека и опасно для его душевного здоровья. Ведь человек как универсальное наиприроднейшее существо фокусирует все природные силы, что требует *гармонии чувства и рассудка*.

Рассмотренные примеры наводят на мысль, что *всякое научное понятие имеет предел применимости, а всякая система научных понятий противоречива* (к понятиям религиозных мифов, не поверяемых обязательными для всех результатами экспериментов, археологических свидетельств и иных фактов, это относится в ещё большей степени — религия апеллирует скорее к чувствам, чем к разуму, так что фидеистический рационализм враждебен как духу научности, так и религиозному переживанию тайны бытия). Поэтому наука сама себя критикует и развивается как универсальный процесс познания (религии же с их догматами развиваются через расколы и преодоление ересей).

Рассмотрим правдоподобную гипотезу о возникновении наблюдаемой Вселенной с большим трёхмерным пространством. Закон сохранения массы-энергии выполняется для совокупности вакуума и вещества

(куда включаем и излучение). При Большом Взрыве почти вся масса-энергия вакуума перешла в излучение и вещество (с массой покоя). Как это было?

Струны как элементы мира отличаются от нульмерных точек наличием по крайней мере одного измерения. Если точки «не сопротивляются» построению из них любых конструкций, то струны, подобно деталям конструктора, влияют на набор возможных конструкций, складывающихся по логике естественной самоорганизации в результате коллективных взаимодействий в соответствии с принципом экстремума действия: природа перебором всех вариантов сама «нащупывает» наиболее вероятные реализации (так хаос рождает порядок, возбуждённая скрипичная струна - ноту и мелодию). Струна стремится сжаться, но квантовый принцип неопределённости препятствует ей сжаться в точку. При растяжении струны-резинки в неё вкладывается масса-энергия растяжения - струна рвётся на два исходных экземпляра. При Большом Взрыве из одной струны возникает много струн.

Возможность взаимопревращения частиц полуцелого спина (фермионов) и целого спина (бозонов) требует введения кроме коммутирующих координат  $x, y, z$  также антикоммутирующих комплексных *грассмановых* переменных, квадрат которых равен нулю (и это служило психологическим препятствием открытию таких чисел; но реальный смысл корня из минус-единицы как поворота на два прямых угла был понят как поворот на один прямой угол, а корень из нуля - как  $2 \times 2$  матрица с одним внедиагональным ненулевым элементом). Необходимость квантования фермионов требует размерности 11 для пространства-времени: векторное пространство состояний физической системы должно быть алгеброй, то есть замкнутым относительно произведения векторов (их коммутаторов и антикоммутаторов) пространством. Например, произведение двух векторов можно определить как ортогональный им вектор определённой длины и ориентации. Векторное произведение векторов трёхмерного пространства превращает его в алгебру. Но для описания имеющих физические поля нужны пространства большей размерности. Размерность пространства превращается в динамический параметр теории, и природа сама «нащупывает» необходимую размерность пространства как число динамических степеней свободы физической системы.

Пространства могут быть компактифицированы (прямая - в окружность, плоскость - в сферу или цилиндр, цилиндр - в тор, и так далее). Если размер компактификации планковский ( $10$  в степени минус 33 сантиметра), то на опыте он трудно уловим. Струна имеет квантовую и топологическую моду массы-энергии. Квантовая мода пропорциональна частоте, то есть обратно пропорциональна длине волны. Топологиче-

ская мода пропорциональна размеру компактификации и числу намотки на компактифицированное измерение. Масса-энергия полного набора струн имеет вид (с упрощёнными коэффициентами единиц измерения)

$$mR + n/R,$$

где  $m, n$  — целые числа,  $R$  - размер компактификации и длина волны квантовой моды. При инверсии  $R \rightarrow 1/R$  полная энергия (при равных целых числах) не изменяется. Эта *дуальность* струн означает эквивалентность бесконечно малых и бесконечно больших величин. Может оказаться, что наблюдаемая с помощью лёгких фотонов расширяющаяся Вселенная для воображаемых приборов из сверхтяжёлых частиц будет выглядеть сжимающейся.

Большой Взрыв был релятивистским фазовым переходом вакуума. Струны как «двухмерные трубки» имели большие числа намотки противоположных ориентации и аннигилировали при случайном флуктуационном росте размеров по трём измерениям и столкновении (прямые легче пересекаются на 2-плоскости, чем в 3-пространстве, трубки - в 3-пространстве, чем в 4-пространстве). Снижение числа намоток способствовало дальнейшему раздуванию трубок и декомпактификации именно трёх измерений. Рвущиеся струны создали много элементарных частиц и рост на 60 порядков их общей массы (вместо планковской частицы возникло 100 миллиардов галактик по 100 миллиардов звёзд в каждой).

На планковском масштабе флуктуации метрики были сравнимы с самой метрикой, и не было привычных длин и интервалов времени. Пара событий «не знала», какой интервал их разделяет - временной, пространственный или световой. Можно считать, что было сразу много метрик, и в результате реализовалась (возможно, в несколько приёмов за малые доли секунды) наипростейшая метрика с постоянной 4-кривизной (радиус кривизны равен 10 в степени 28 сантиметра, что соответствует распространению света с момента Большого Взрыва) метрика де-Ситтера, имеющая вид однополостного 4-гиперболоида в 5-мерном плоском мире Минковского. Время не было отделено от пространства, и все собственные значения тензора энергии-импульса нового вакуума были одинаковы по модулю, но различны по знаку из-за лорнцевой сигнатуры (- + + +) макроскопического пространства-времени. Если бы плотность массы-энергии скалярного поля вакуума (космологическая постоянная) была бы отрицательной, гиперболоид был бы ориентирован вдоль пространства, а замкнутые линии времени планковского размера и противоположных ориентации компенсировали бы друг друга в интеграле по путям, и такая вселенная не могла родиться (это наша гипотеза квантового подавления мира с отрицательной плотностью массы-энергии вакуума). При положительной космологической

постоянной (обратно пропорциональной квадрату радиуса кривизны пространства-времени) мир начинается с малых 3-сфер пространства и раздувается со временем. При этом давление равно постоянной плотности массы-энергии вакуума со знаком минус, что эквивалентно расширяющей Метагалактику антигравитации.

Плотность возникшего вещества убывала пропорционально кубу размера расширяющейся Вселенной, плотность излучения - пропорционально степени 4 (из-за доплер-эффекта). Вначале преобладало излучение (радиационная эпоха). Заметим, что в Библии свет был создан до создания светящихся звёзд. Смердяков из романа Фёдора Достоевского (а Достоевский в своё время слушал лекции о неевклидовой геометрии и говорил о «неевклидовой истине» живой жизни) «Братья Карамазовы» сделал отсюда вывод, что в Библии «про неправду всё написано» и убил (ведь для него «если нет Бога и бессмертия, то всё позволено») своего беспутного отца (такое поведение именуется «смердяковщиной»). Верующие физики видят в радиационной эпохе современной релятивистской космологии подтверждение библейских истин, но эта натяжка не оправдана: психологическая установка и факты наблюдательной космологии подчинены разной логике.

Возникшее вещество гравитацией тормозило расширение Вселенной, но 5 миллиардов лет тому назад потерявший 120 порядков плотности своей массы-энергии вакуум снова стал диктовать ускоренное расширение. По современным данным 0,7 полной плотности массы-энергии имеет вакуум, именуемый «тёмной энергией», долю 0,25 имеет «тёмная материя» неизвестной природы, доля 0,05 имеет видимая материя - это газо-пылевые облака и зажигающиеся в них в результате гравитационной конденсации вещества звёзды. Термоядерная зола из лёгких и тяжёлых химических элементов взрывающихся звёзд большой массы испытывала вторичную гравитационную конденсацию. Звезда второго поколения Солнце как «жёлтый карлик» светит, пережигая свой водород в гелий. Планетам типа Земли хватило гравитационной массы-энергии на расплавление ядра, но не на образование маленькой звёздочки.

О механизме возникновения жизни на Земле можно прочесть в имеющейся на сайте [www.ufn.ru](http://www.ufn.ru) в февральском номере за 2000-й год статье Д.С. Чернавского (он ведёт в ФИАНе семинар «Математическая теория развивающихся систем») журнала «Успехи физических наук».

Интуиции теории катастроф подсказывают естественное появление в последовательности химических элементов такого элемента (углерода), который способствует образованию сложных полимерных молекул, без которых жизнь невозможна. Необратимость времени возникла из-за вызванного динамикой физической системы фрактального роста выпук-

лой оболочки сохраняющегося фазового объёма (теорема Лиувилля) этой системы. Асимметрия правых и левых молекул живых систем (в неживых системах имеем симметричные рацемические смеси) возникла на уровне *гиперцикло* (об этом, в частности, на языке уравнений написано в статье N.M. Chernavskaya, D.S. Chernavsky, R.F. Polishchuk, *Origin of the Biological Chirality* // Progress in Biological Chirality, Elsevier, Oxford, UK, 2004, p. 257-259). Идея проста: двойной набор правых и левых систем энергетически невыгоден, и в результате спонтанного нарушения симметрии выжил только один набор. Единый генетический код, позволяющий нам строить своё тело из употребляемых в пищу наших далёких генетических родственников, выработался в биосфере Земли в результате взаимодействия разных белков: одни гибли при их «поедании» другими, а другие «отравлялись» чужими белками (можно предположить «отравление» пролетариата в рамках наследования социокультурного наследственного кода в ходе истории после уничтожения пролетариатом буржуазии по схеме Карла Маркса; аналогия - не доказательство, но полезный источник новых гипотез, показывающих, в частности, границы действия коммунистического вероучения).

Исторические эпохи связаны с изменением технологий: бронзовый век, железный век, атомный век. Настроенные удерживать лидерство или вырваться вперёд страны серьёзно вкладываются в развитие научно-технической сферы. Здесь Россия отстаёт и вступает в зону риска. Для России жизненно важно успеть перейти (пока не заполнен рынок новых технологий) на новую технологическую платформу. В частности, ускоренное освоение развитыми странами нанотехнологий и динамики молекулярных систем свидетельствует о том, что человек штурмует новый уровень сложности окружающего мира, прорываясь к новому типу цивилизации. Духовное и познавательное взросление человечества ценой утраты многих прежних иллюзий освоит новые возможности своего развития.

**Секция 1.**  
**Синтез, структура и динамика**  
**полимерных систем**

УДК 544.723: 544.162

## **ЯМР-РЕЛАКСАЦИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, М.М. Лежнина,  
Е.А. Никольская, Д.В. Карасев

*Марийский государственный технический университет*

Известно, что большинство свойств целлюлозы и ее производных определяется строением ее аморфных областей. Такие процессы, как химический и ферментативный гидролиз, мерсеризация целлюлозных материалов, сорбция, получение эфиров происходят, прежде всего, в наиболее доступных и реакционно-способных аморфных областях целлюлозы. Вместе с тем современные знания о структуре и свойствах именно этих областей крайне противоречивы, неопределенны и, безусловно, нуждаются в уточнении. По мнению исследователей, причиной этого является неполнота информации, получаемой в обычно применяемых в данном направлении методах физико-химического анализа, таких как ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, калориметрия, электрофизические и оптические методы и т.п. [1, 2]. В то же время ЯМР-релаксация – достаточно новый аналитический метод, удобный для изучения полимеров в конденсированном состоянии, уже зарекомендовавший себя в структурных исследованиях природных полимеров [3], используется для анализа целлюлозы пока не в достаточной степени.

Следует отметить, что в рамках известных моделей строения целлюлозы с выпрямленной конформацией молекулярных цепей в микрофибрилле целлюлозы могут сочетаться и кристаллические, и аморфные области. В этом случае аморфная область может быть представлена лиофильной поверхностью микрофибрилл так и их составных элементов [4]. В пользу этого говорят недавние исследования с применением суперкомпьютерного моделирования [5], атомно-силовой микроскопии [1, 6]. Поскольку существование одиночных макромолекул в сухих нативных целлюлозах маловероятно, можно предположить, что аморфная область образована надмолекулярными надструктурами с малым поперечным размером и с высоким содержанием ОН-групп, принадлежащих поверхностным макромолекулам.

В силу известных ограничений рентгендифрактометрии, как основного метода по определению степени кристалличности полимеров, вклад указанных малых составных фрагментов в кристаллическую область наблюдаемой рентгенограммы обычно не фиксируется, поэтому их обычно относят к аморфной области [1, 4, 7, 8].

Основной целью настоящей работы является изучение структуры и свойств аморфных областей некоторых видов целлюлозы с помощью ЯМР-релаксационных и сорбционных измерений, а также расчет параметров надмолекулярных образований, формирующих эту область в рамках предлагаемой выше модели.

### **Материалы и методы исследования**

В настоящей работе различные виды целлюлозы (хлопковая целлюлоза ГОСТ 595-79, беленая сульфитная ГОСТ 3914-60, беленая сульфатная ГОСТ 9571-89, вискозная ГОСТ 5982-84) тщательно промывались, подвергались сушке при температуре 105 °С до постоянного веса.

Основным методом исследования, применяемым в данной работе, был метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) низкого разрешения (ЯМР релаксации) на протонах [2, 3, 9]. Применялись также методы пикнометрии с использованием гексана [10, 11, 12], а также сорбционный метод изопиестических серий [10, 11].

Времена спин-решеточной релаксации  $T_1$  определялись с применением импульсной последовательности "насыщение – восстановление", а времена спин-спиновой релаксации  $T_2$  измерялись при помощи анализа спада свободной индукции (ССИ) для твердой компоненты образцов, а также по спаду спинового эха и при помощи многоимпульсного эксперимента Карра – Парсела – Мейбума – Гилла для подвижных протонов водорода [2, 3, 13, 14]. Измерения проводились на ЯМР-анализаторе «Спин Трэк» [15] с резонансной частотой 42 МГц, длительностью 90-градусного импульса 2.5 мкс и временем восстановления чувствительности 6 мкс. При этом для оценки амплитуды сигнала спада свободной индукции проводилось усреднение сигнала, отстоящего от центра возбуждающего импульса на 8 микросекунд. Полученные значения с хорошей точностью оказываются пропорциональными полной амплитуде ССИ, если время спин-спиновой релаксации его короткой компоненты изменяется незначительно от образца к образцу. Относительное среднеквадратическое отклонение измерения временных параметров не превышало 2%, амплитудных – 0.5% в выборке из десяти измерений.

### **Эксперимент и его обсуждение**

#### ***Связь степени кристалличности с ЯМР-релаксационными характеристиками структуры целлюлоза - вода***

Применение метода ЯМР-релаксации к анализу структуры целлюлозы позволило установить высокую скорость обмена между внутренними и поверхностными протонами абсолютно сухой целлюлозы. Это дало возможность использовать следующее приближение для времен спин-решеточной релаксации [3, 13, 14]:

$$\begin{aligned} N/T_{1uzm} &= N_{вн}/T_{1вн} + N_n/T_{1n}, \\ N &= N_{вн} + N_n, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $N$ ,  $N_{вн}$ ,  $N_n$  – содержание протонов в образце, внутри и на поверхности кристаллита целлюлозы;  $T_{1uzm}$ ,  $T_{1вн}$ ,  $T_{1n}$  – соответствующие им усредненные времена спин-решеточной релаксации.

Относительная населенность протонов  $P_{вн}$  кристаллической фазы, пропорциональная отношению ее массы к массе всего образца, будет определяться как:

$$P_{вн} = N_{вн}/N. \quad (2)$$

Измерение  $P_{вн}$  упрощается при дейтерировании исследуемой целлюлозы путем замачивания в парах тяжелой воды при комнатной температуре и последующей сушке. При этом, как известно [8, 13], происходит обмен протонов на дейтерий только в доступных поверхностных гидроксильных группах. В результате измеряемое время спин-решеточной релаксации становится близким к  $T_{1вн}$ , а населенность фракции внутренних протонов пропорциональна максимальной амплитуде сигнала спада свободной индукции (ССИ) протонированного образца сухой целлюлозы  $A_{д}$ . Как показывает расчет, при этом наблюдаются близкие значения  $T_{1вн}$  и времени релаксации  $T_1$  от протонов внутримолекулярных протонсодержащих групп и недеийтерированных ОН-групп, обеспечивающих межмолекулярную связь поверхностных молекул биополимера. Отношение амплитуд  $A_{д}/A_0$ , пропорциональное  $P_{вн}$  и эквивалентное «массовой» степени кристалличности, мы обозначили через  $K$ . Таким образом,

$$K = A_{д}/A_0, \quad (3)$$

где  $A_0$  – максимальная амплитуда ССИ исходного образца, экстраполированная на задний фронт 90°-импульса.

После несложных преобразований формулы (1) выражение для времени спин-решеточной релаксации поверхностных протонов исходного образца имеет вид:

$$T_{1n} = T_{1uzm} \frac{1 - A_{д}/A_0}{1 - \frac{T_{1uzm}}{T_{1вн}} \frac{A_{д}}{A_0}} = T_{1uzm} \frac{1 - K}{1 - \frac{T_{1uzm}}{T_{1вн}} K}, \quad (4)$$

где  $A_0$  – амплитуда ССИ от протонов исходного образца.

### ***Исследование структурных характеристик аморфной области целлюлозы***

С помощью соотношений (1 – 4) и на основе экспериментально измеренных времен  $T_{1uzm}$  в образцах трех видов сухой целлюлозы в исход-

ном и дейтерированном состоянии были определены значения времен спин-решеточной релаксации от протонов их внутренних и поверхностных областей, а также степень кристалличности  $K$ , определенная с помощью ЯМР (табл. 1).

Таблица 1  
**Времена спин-решеточной релаксации от внутренних и поверхностных протонов хлопковой и древесных целлюлоз, степени их кристалличности  $K$ , определенных методом ЯМР - релаксации**

Вид целлюлозы	$K$	$T_{1\text{вн}}, \text{мс}$	$T_{1\text{вн}}, \text{мс}$	$T_{1\text{п}}, \text{мс}$
Хлопковый линтер	0.75	460	520	320
Сульфитная (60° ШР)	0.63	354	450	268
Сульфатная (56° ШР)	0.62	327	415	221

Представленные в табл. 1 значения  $K$ , как и ожидалось, несколько превышают величины степени кристалличности хлопковых и древесных целлюлоз, определяемых с помощью рентгеноструктурного анализа и заимствованных из работы [7]. Обнаруженное уменьшение времени спин-решеточной релаксации поверхностных протонов ( $T_{1\text{п}}$ ) по сравнению с внутренними свидетельствует об ускоряющем вкладе в релаксационные процессы вращательного движения свободных протонсодержащих групп, находящихся на поверхности кристаллитов образца [13].

Поскольку целлюлоза состоит из упорядоченных (кристаллических) и аморфных областей, то для ее массы  $m$  можно записать выражение:

$$m = \rho V = \rho_{\text{цк}} V_{\text{цк}} + \rho_{\text{ца}} V_{\text{ца}}. \quad (5)$$

Учитывая, что "массовая" степень кристалличности  $K$  образца целлюлозы определяется как

$$K = \rho_{\text{цк}} V_{\text{цк}} / \rho V, \quad (6)$$

можно найти выражение для средней плотности аморфных участков образца:

$$\rho_{\text{ца}} = \rho \frac{1 - K}{1 - K \frac{\rho}{\rho_{\text{цк}}}}, \quad (7)$$

В выражениях (5), (6) и (7)  $\rho$ ,  $\rho_{\text{цк}}$ ,  $\rho_{\text{ца}}$  – плотность образца, его кристаллической и аморфной частей соответственно;  $V$ ,  $V_{\text{цк}}$ ,  $V_{\text{ца}}$  – их соответствующие объемы.

Для определения плотности  $\rho_{\text{ца}}$  трех видов целлюлозы предварительно находились значения их степеней кристалличности  $K$  по формуле (3).

Значения  $\rho_{\text{цк}}$ , полученные на основе данных рентгеноструктурного анализа, взяты из работ [1, 7]. Величину  $\rho$  определяли методом пикнометрии [10, 11] с использованием гексана, не вызывающего набухания волокна целлюлозы.

Результаты проведенных определений плотности представлены в табл. 2.

Таблица 2

Вид целлюлозы	Плотности различных видов целлюлозы		
	Плотность, г/см <sup>3</sup>		
	$\rho$	$\rho_{\text{ук}}$	$\rho_{\text{иа}}$
Хлопковый линтер	1.44	1.56	1.24
Сульфитная (60° ШР)	1.36	1.53	1.14
Сульфатная (56° ШР)	1.34	1.53	1.11

Обращают на себя внимание высокие значения плотности  $\rho_{\text{ук}}$  образцов хлопковой нативной целлюлозы. В такой целлюлозе отсутствует лигнин и гемицеллюлозы, поэтому эти образцы имеют более компактную структуру. Эти данные коррелируют со значением степени кристалличности образцов: чем выше оно, тем выше плотность аморфных областей. Сопоставляя величины последних со значениями времен спин-решеточной релаксации поверхностных протонов (табл. 1 и 2), можно видеть и их соответствие. Это подтверждается также результатами работ [3, 9].

В рамках параллелепипедной модели с квадратным сечением, предложенной Ченцы [16] можно показать, что, если средний размер микрофибриллы равен  $d_k$ , а средний Ван-дер-ваальсовский поперечник молекулы целлюлозы  $d_m$  ( $\approx 6\text{\AA}$ ) [4, 7], то соотношение  $\eta$  числа поверхностных молекул такого образования к общему числу молекул в нем представляется выражением:

$$\eta = \frac{4(n-1)}{n^2}, \quad (8)$$

где  $n = d_k / d_m$  – число молекул, входящих в одну из боковых поверхностей микрокристаллита. Величина  $n^2$  пропорциональна общему количеству макромолекул кристаллита. В рамках предлагаемой модели значение  $\eta$  характеризует степень аморфности образца.

Расчет по формуле (8) показывает, что с уменьшением среднего поперечного размера  $d_k$  кристаллита относительное содержание поверхностных молекул  $\eta$  возрастает, что подтверждается графиком соответствующей зависимости на рис. 1.

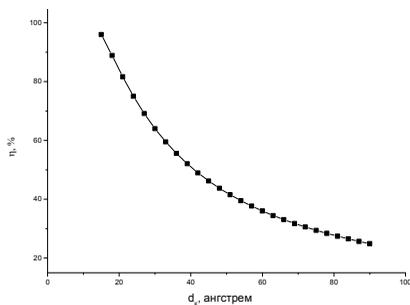


Рис. 1. Зависимость относительного числа поверхностных молекул кристаллита от его среднего поперечного размера

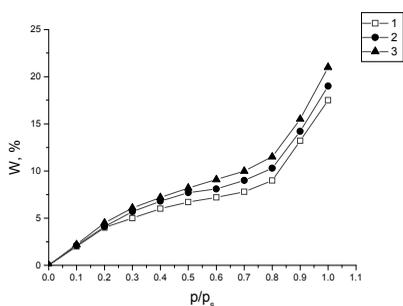


Рис. 2. Изотерма адсорбции паров воды на образцах хлопковой (1), беленой сульфитной (2) и сульфатной (3) целлюлозы

Известно [2, 17], что в результате размола по мере уменьшения поперечных размеров микрокристаллитов заметно возрастает аморфизация целлюлозы, ее реакционная и сорбционная способности, а также удельная поверхность. Из вышесказанного видно, что причиной этому является рост содержания свободных активных центров, принадлежащих увеличивающемуся количеству поверхностных молекул диспергирующейся целлюлозы.

По нашему мнению, близкорасположенные и по относительной ориентации малоупорядоченные фрагменты микрофибрилл, формирующие значительную часть аморфной области целлюлозы, взаимодействуют друг с другом с помощью водородных связей, что приводит к их локальным ассоциациям. В результате формируется неоднородная квазисетчатая структура, ячейки которой представляют собой микропористые и мезопористые пространства, ограниченные фрагментами микрофибрилл и одиночными микрофибриллами. Противоположные стенки этих пор удерживаются на некотором расстоянии за счет кулоновского отталкивания одноименно заряженной поверхности.

Таким образом, аморфная область целлюлозы в целом формируется поверхностными молекулами ее микрофибрилл и их фрагментов, обладающих полимикросталлической пористой структурой.

Из вышесказанного следует, что именно эти свойства обеспечивают высокие сорбционные свойства целлюлозы и ее производных.

На рис. 2-4 представлены изотермы сорбции воды хлопковой и древесной целлюлозой, а также зависимости времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации подвижных протонов водорода исследуемых образцов от их абсолютного влагосодержания.

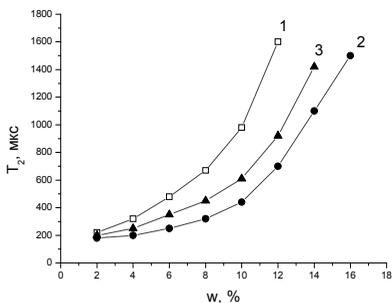


Рис. 3. Зависимость времени спин-спиновой протонов длинной компоненты сигнала ЯМР от влагосодержания для образцов хлопковой (1), белой сульфитной (2) и сульфатной (3) целлюлозы

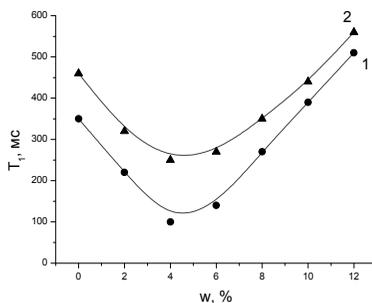


Рис. 4. Зависимость времени спин-решеточной релаксации протонов длинной компоненты сигнала ЯМР от влагосодержания белой сульфитной целлюлозы в обычном (1) и предварительно предейтерированном состоянии (2)

На основе проведенных ранее исследований сорбционных свойств целлюлозы, с помощью изотерм адсорбции воды и метода ЯМР-релаксации, нами была установлена возможность определения удельной поверхности образцов  $S_{уд}$  по формуле [2]:

$$S_{уд} = 3500 w_m \text{ (м}^2\text{/г)}, \quad (9)$$

где  $w_m$  – влагосодержание, соответствующее заполнению первого адсорбционного поверхностного слоя воды.

Влагосодержание монослоя  $w_m$  определяли с помощью соотношения [2]:

$$w_m = T_{2M} \frac{w}{T_2} \text{ (г/г)}, \quad (10)$$

где  $T_2$  – время спин-спиновой релаксации, соответствующее влагосодержанию  $w$  воздушно-сухого образца;  $T_{2M}$  – время спин-спиновой релаксации прочносвязанной воды.

С помощью соотношений (9) и (10) на основе экспериментальных измерений изотерм адсорбции воды и зависимости  $T_2=f(w)$  (см. рис. 2, 3) были определены значения влагосодержания монослоя и удельной поверхности трех типов целлюлозы.

Из представленных в табл. 2 и 3 расчетных данных следует, что древесная целлюлоза обладает более развитой удельной поверхностью по сравнению с хлопковой целлюлозой и, следовательно, имеет меньшую общую плотность аморфных областей и более высокую дисперсность. Это подтверждается также данными, характеризующими зависимость измеренных времен спин-спиновой релаксации  $T_2$  от влажности образ-

цов трех видов целлюлозы, из которой очевидна меньшая подвижность молекул адсорбированной воды в порах древесных целлюлоз.

Таблица 3

Удельная поверхность различных видов целлюлоз	
Вид целлюлозы	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
Хлопковый линтер	120
Сульфитная (60° ШР)	230
Сульфатная (56° ШР)	210

Оценим, хотя бы в первом приближении, структурные размеры фрагментов микрофибрилл, поверхность которых вносит основной вклад в аморфную область целлюлозы.

Общий объем аморфной области ( $V_{ца}$ ) образца, имеющего массу  $m$ :

$$V_{ца} = m(I-K)/\rho_{ца} \quad (11)$$

Объем, занимаемый собственно кристаллитами в той же области:

$$V_{ка} = \frac{m(I-K)}{\rho_{цк}} = V_{ца} \frac{\rho_{ца}}{\rho_{цк}}, \quad (12)$$

где обозначения  $\rho_{цк}$ ,  $\rho_{ца}$ ,  $V_{ца}$ ,  $K$  соответствуют выражениям (6), (7), (11).

Если предположить, что образующие основную аморфную область целлюлозы структурные элементы фибриллы, характеризующиеся большим относительным количеством поверхностных молекул, имеют параллелепipedную форму в соответствии с уже упоминавшейся параллелепipedной моделью [16], то их средний поперечный размер  $d_{ка}$  можно найти из соотношения  $V_{ка}$  и  $S_{уд}$ , отнесенных к аморфной области:

$$d_{ка} = 4 \frac{(I-K)}{S_{уд}\rho_{цк}}. \quad (13)$$

Объем "пустого" пространства в указанном участке:

$$V_{па} = \frac{m(I-K)}{\rho_{ца}\rho_{цк}}(\rho_{цк} - \rho_{ца}) = V_{ца} \left(1 - \frac{\rho_{ца}}{\rho_{цк}}\right). \quad (14)$$

В табл. 4 представлены результаты расчета структурных параметров по соотношениям (11-14) для трех видов целлюлозы на основании данных табл. 2.

Таблица 4

**Структурные параметры элементов аморфной области для трех видов целлюлоз**

Вид целлюлозы	Объем элементов аморфной области (см <sup>3</sup> /г)			Средний размер кристаллитов аморфной области $d_{ка}$ , Å	Относительное содержание поверхностных молекул $\eta$ , %
	$V_a$	$V_{ка}$	$V_{па}$		
Хлопковая	0.24	0.19	0.048	50	43
Сульфитная (60° ШР)	0.32	0.24	0.08	43	48.8
Сульфатная (56° ШР)	0.36	0.26	0.1	42	49.2

Полученные данные свидетельствуют о существовании свободных объемов, располагающихся между микрокристаллитами в рассматриваемой области.

Из данных, представленных в табл. 4, следует также, что указанные микрокристаллиты имеют средние поперечные размеры меньше, чем у стандартных микрофибрилл [1, 4], и содержат большее относительное количество поверхностных макромолекулярных цепей.

#### Литература

1. Современные представления о строении целлюлоз (обзор) / Л.А.Алешина и др.// Химия растительного сырья. - 2001. - №1. - С. 5-36.
2. Грунин, Ю.Б. Анализ системы целлюлоза–вода модифицированными методами протонного магнитного резонанса: Дис. ... докт. хим. наук. / Ю.Б.Грунин. - Рига, 1989. - 448 с.
3. Грунин, Л.Ю. Протонная магнитная релаксационная спектроскопия природных полимеров: Дис. ... канд. хим. наук. / Л.Ю. Грунин. - Йошкар-Ола: МарГТУ, 1998. - 142 с.
4. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Байкласа Н. и Сегала Л. - Т.1. - М.: Мир, 1974. - 249 с.
5. Fumio, Tanaka The behavior of cellulose molecules in aqueous environments. / Fumio Tanaka and Noriko Fukui // Cellulose. - 2004. - 11. - P. 33-38.
6. Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis / H.Zhao, J.H. Kwak, Z.C.Zhang et al.// Carbohydrate Polymers. -2007. -V. 68. - P. 235–241.
7. Иоелович, М.Я. Структурная неоднородность целлюлозы: Автореф. дис. ... докт. хим. наук / М.Я.Иоелович. - Рига, 1991. - 38 с.
8. Сухов, Д.А. Анализ взаимосвязи строения и свойств целлюлозных волокон по их колебательным спектрам: Автореф. дис. ... докт. хим. наук./ Д.А. Сухов. - С-Пб., 2002. - 34 с.
9. Лежнина, М.М. Надмолекулярная структура целлюлозы и ее изменения в гетерогенных процессах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук/ М.М.Лежнина.- Йошкар-Ола, 1996. - 19 с.
10. Гребенников, С.Ф. Методические указания к выполнению учебно-исследовательской работы по физической и коллоидной химии. / С.Ф.Гребенников, А.Т.Кынин. - Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1984. - 16 с.
11. Изучение структуры и сорбционных свойств некоторых видов целлюлозы / Л.Г.Смирнова, Ю.Б.Грунин, С.В.Красильникова и др. // Коллоидный журн. - 2003. - Т. 65, № 6. - С. 11-14.
12. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. / А.В.Оболенская, В.П.Щеглов, Г.Л.Аким и др. - М.: Лесная промышленность, 1965. - 411 с.
13. Грунин, Ю.Б. Импульсный метод ЯМР для определения термодинамических характеристик адсорбционных процессов в биополимерах / Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, Е.А. Никольская. // Журн. физ. химии. - 2007. - Т. 81, № 7. - С. 1165-1170.
14. Чижик, В.И. Ядерная магнитная релаксация: уч. пособие. / В.И.Чижик. – С-Пб: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. - 385 с.
15. [www.mobilenmr.com](http://www.mobilenmr.com).
16. Chanzy, H. Aspects of cellulose structure. /H.Chanzy // In Cellulose Sources and Exploitation: industrial utilisation biotechnology and physico–chemical properties. (J.F. Kennedy, G.O. Phillips and P.A. Williams, eds). -New York: Ellis Horwood Limited, 1990. - P. 3-12.
17. Simon, J. Structure of cellulose I. Low-energy conformation of single chains / J. Simon, H.A.Scheraga, R.St.J. Manly // Macromolecules.- 1988. - V. 21. - P. 983-990.

УДК 577.152.421: 676.16

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ПОЛУКОНТАКТНОЙ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ (АСМ)**

В.И. Таланцев, Ю.Б. Грунин, Т.Л. Кудрявцев

*Марийский государственный технический университет*

Исследованию методом АСМ подверглись образцы исходной хлопковой целлюлозы (ГОСТ 595-79) и образцы той же целлюлозы, обработанные раствором серной кислоты концентрацией 0,16% в течение от 5 до 60 минут. После обработки раствором серной кислоты образцы целлюлозы многократно были промыты дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Промытые образцы целлюлозы высушены на воздухе в течение двух суток и помещены в чистые сухие пробирки. Подготовленные вышеуказанным способом образцы целлюлозы в виде отдельных волокон закреплялись на поверхности держателя образца микроскопа.

Использовался сканирующий зондовый микроскоп в составе комплекса «INTEGRA prima». Его измерительный блок включал в себя: универсальную СЗМ-головку; сменный сканер с емкостными датчиками X,Y,Z 100 мкм x 100 мкм x 12 мкм (+/- 10%). Зонд – NSG 01. Характеристики зонда: размер чипа – 3,61x6x0,4 мм; отражающая поверхность – слой металлического золота; высота наконечника – 10-15 мкм; конусный угол наконечника  $\leq 22^\circ$ ; радиус кривизны наконечника – 10 нм; резонансная частота 115-190 кГц; силовая константа – 2,5-10 Н/м.

Измерительный процесс обеспечивался программой «NOVA 1.0.26 RC1» (производитель NT-MDT; 2004).

При рассмотрении полученных изображений нативной исходной целлюлозы (см. рис. 1) видно, что поверхность её волокон имеет в основном упорядоченное строение (которое можно назвать макроупорядоченным) с отдельными нарушениями этой упорядоченности. Видны поры, поперечные размеры которых при данном увеличении имеют порядок 50-70 нм. Для получения большей информации на рис. 2 дано компьютерное изображение трехмерной проекции поверхности того же волокна, представленного в виде пространственной сетки.

Анализ этого изображения позволяет сделать вывод о неидеальной кристаллической структуре наблюдаемого фрагмента поверхности во-

локна. Скорее всего, такая структура не идеальна и характерна для так называемого «аморфного» участка целлюлозы.

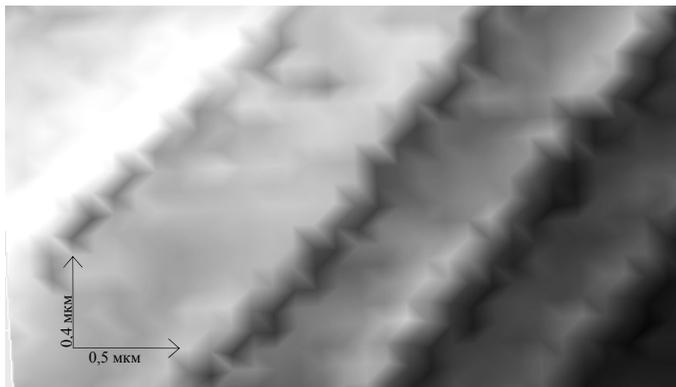


Рис. 1. Фрагмент поверхности волокна при большом увеличении в трехмерной проекции. Размеры области 2,5x1,6 мкм

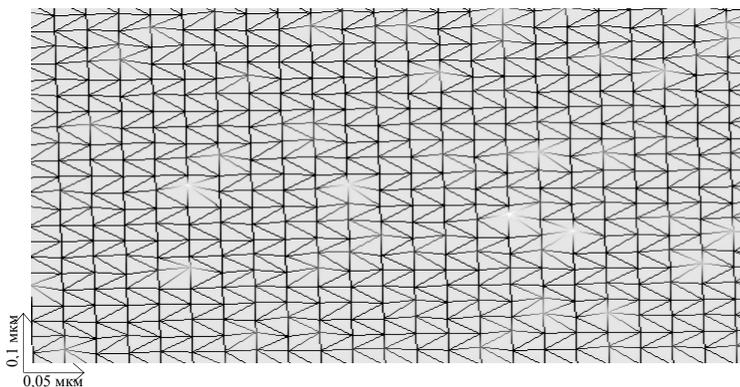


Рис. 2. Пространственная сетка фрагмента поверхности волокна; светлые линии - возвышенности, темные линии – впадины

На рис. 3 представлен другой фрагмент поверхности волокна исходной хлопковой целлюлозы. На рисунке хорошо видна спиралевидная структура поверхности. Белая вертикальная линия на рисунке показывает участок, с которого снят профиль волокна. Графическое изображение профиля волокна на данном участке представлено на рис. 4 и свидетельствует о неоднородной структурной организации его поверхности.

Представляет интерес характер изменения такой поверхности в результате мягкого кислотного гидролиза целлюлозы.

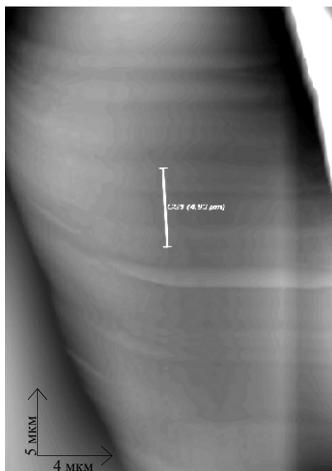


Рис. 3. Спиралевидная структура поверхности хлопкового волокна

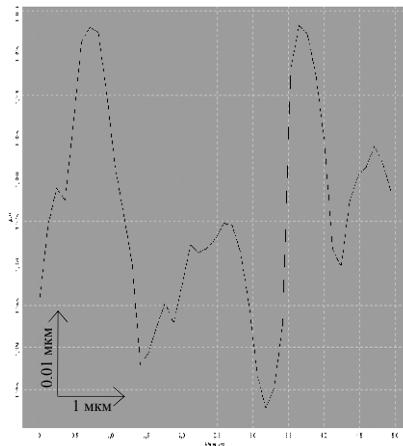


Рис. 4. Профиль участка поверхности волокна, обозначенного белой вертикальной линией на рис. 3

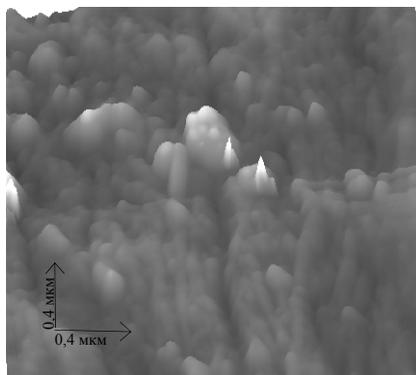


Рис. 5. Поверхность волокна хлопковой целлюлозы, обработанной раствором серной кислоты концентрацией 0,16% в течение 5 мин

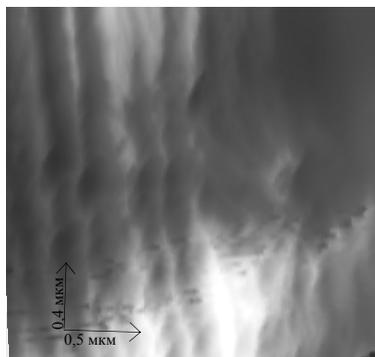


Рис. 6. Внутренняя структура волокна, обработанного серной кислотой концентрацией 0,16% в течение 20 мин

На рис. 5 представлена трехмерная проекция фрагмента поверхности волокна хлопковой целлюлозы, обработанной раствором серной кисло-

ты концентрацией 0,16% в течение 5 мин. Изображение поверхности, представленное на этом рисунке, отличается от такового для необработанного волокна (см. рис. 1). Наиболее светлые участки, видимые в микроскоп, являются возвышенностями на поверхности волокна и представляют собой концевые участки разорванных фрагментов фибрилл. На рисунке хорошо выражены нарушения в структуре поверхности волокна и наличие пор и трещин.

На рис. 6 представлено увеличенное изображение участка поверхности волокна хлопковой целлюлозы, обработанной серной кислотой указанной выше концентрацией в течение 20 мин. Обращает на себя внимание более упорядоченная структура волокна в наблюдаемом изображении, которая стала таковой под воздействием более продолжительного гидролиза. Также обращает на себя внимание наличие значительного количества пор, имеющих различную ориентацию, форму и относящихся к мезо- и макропорам.

Таким образом, анализ изображений, полученных с помощью сканирующего зондового микроскопа, подтверждает кристаллическое строение целлюлозы при наличии дефектных поверхностных слоев кристаллитов, вероятно формирующих так называемую аморфную фазу.

УДК 541.23.022

## **ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ<sup>1</sup>**

А.Ю. Алентьев<sup>1),2)</sup>

*<sup>1)</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
119992, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.11*

*<sup>2)</sup>ИНХС им. А.В.Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 29*

Термостойкие поликонденсационные полигетероарилены характеризуются значительной механической прочностью, химической и радиационной стойкостью, а нередко и высокой селективностью газоразделения. Существуют косвенные указания на то, что эти особенности их поведения, например, для полиимидов (ПИ), можно объяснить высокоорганизованной надмолекулярной структурой, формированием упорядоченных доменов, или комплексов с переносом заряда [1]. Так, формирование упорядоченных ламеллярных структур с вытянутыми цепями для жесткоцепных ПИ наблюдается в ориентированных волокнах и пленках и фиксируется методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА) [2]. Однако прямые методы анализа надмолекулярной структуры, как правило, не фиксируют упорядоченных областей в неориентированных образцах таких полимеров, в то время как их макроскопические свойства отличаются от ориентированных образцов незначительно, что позволяет предполагать наличие доменной надмолекулярной структуры упаковки цепей в рентгеноаморфных образцах полигетероариленов.

В последние годы было предложено использовать анализ газоразделительных свойств стеклообразных полимеров как зондовый метод исследования упорядоченности упаковки цепей в полимерных пленках [3]. В рамках микрогетерогенной модели «дырка»-«стенка» было установлено, что уровень газопроницаемости образца полимера зависит от среднего размера элемента свободного объема (плотности упаковки цепей), а селективность газоразделения – от упорядоченности упаковки цепей в плотноупакованной фазе полимерной матрицы («стенке»). Соответственно, зависимость коэффициентов диффузии и проницаемости от величины свободного объема для наиболее разупорядоченных аморфных

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке РФФИ 09-08-00973-а и Программы ОХНМ РАН №7, 2009.

полимеров должны подчиняться уравнению Коэна-Тарнбалла [4]:  $D = A \cdot \exp(-B/V_f)$ , что подтверждается во многих работах [5]. Однако для ряда жесткоцепных аморфных полигетероариленов [6, 7] эта зависимость не выполняется. С целью выяснения причины такого поведения полигетероариленов, в настоящей работе был проведен анализ экспериментальных значений транспортных параметров и свободного объема, полученных для ряда полигетероариленов различной структуры, представленных в табл. 1. Это такие полимеры как ПИ на основе диангидридов ВРДА (ПИbp1-ПИbp2), ВРАДА (ПЭИ1-ПЭИ3), ВТДА (ПИbt1-ПИbt4) с различными по структуре и жесткости цепи диаминными фрагментами, сополиимиды регулярного строения (СПИbp1-СПИbp2), ПИ с фрагментами фенилхиноксалинов (ПИФХ1-ПИФХ4), полифенилхиноксалины с различными заместителями в элементарном звене (ПФХ1-ПФХ6), полиамидоимид (ПАИ). Изменение химической структуры элементарного звена способствует значительному изменению жесткости макромолекул, что влияет на их упаковку и, следовательно, сказывается на газотранспортных характеристиках полимерного материала. Коэффициенты проницаемости (Р) и диффузии газов (D) были определены с помощью масс-спектрометрической установки "Balzers QMG-420" при температуре  $25 \pm 3$  °С. Идеальные селективности разделения ( $\alpha$ ) для пар газов  $i, j$  рассчитывали как  $\alpha_{i,j} = P_i/P_j$ . Долю свободного объема FFV оценивали из экспериментально измеренной плотности образца  $\rho$  по методу Бонди:  $FFV = 1 - 1/3V_w \cdot \rho$ , где  $V_w$  – Ван-дер-ваальсов объем элементарного звена. Экспериментальные значения транспортных параметров и свободного объема опубликованы в литературе [8–13]. Для этих же полигетероариленов были определены температуры стеклования, рассчитано характеристическое соотношение  $S_\infty$  – безразмерный параметр, равный отношению сегмента Куна к контурной длине цепи (характеризующий конформационную жесткость (цепи независимо от длины повторяющегося звена)<sup>2</sup> и получены данные РСА [14, 15]<sup>3</sup>.

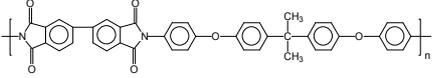
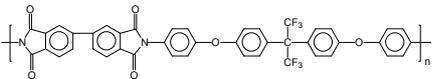
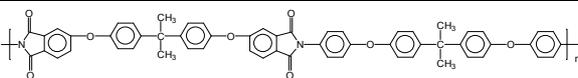
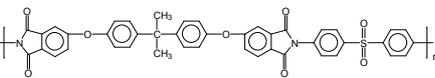
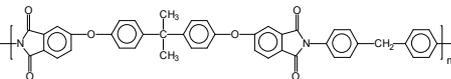
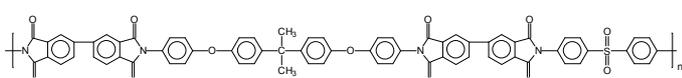
Из табл. 1, в которой приведены некоторые физико-химические свойства изученных полимеров, можно видеть, что жесткость цепи, характеризующая экспериментальной температурой стеклования и характеристическим отношением  $S_\infty$ , варьируется значительно. Также широко изменяется доля свободного объема FFV.

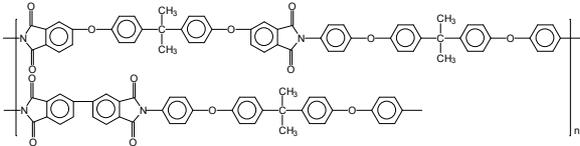
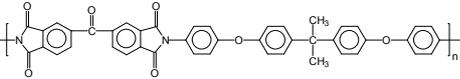
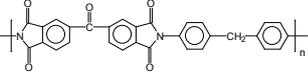
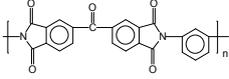
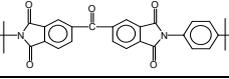
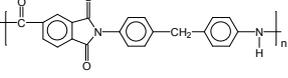
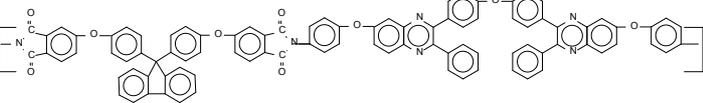
<sup>2</sup>Автор благодарит проф. И.А. Ронову за расчет конформационной жесткости полимеров.

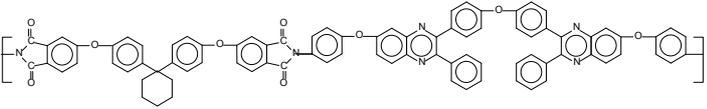
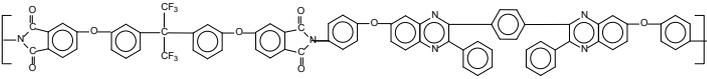
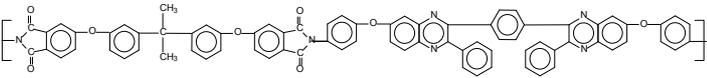
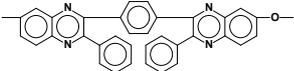
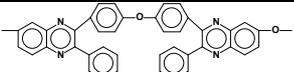
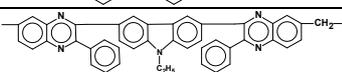
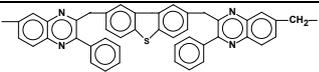
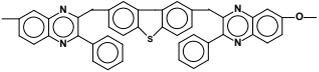
<sup>3</sup>Автор благодарит проф. Е.М. Антипова и А.В. Реброва за получение данных РСА и обсуждение результатов.

Таблица 1

## Физико-химические свойства изученных полимеров

Полимер	химическая структура элементарного звена	FFV	T <sub>g</sub>	C <sub>∞</sub>	Литература
ПИЬр1		9.38	230	1.16	8, 9
ПИЬр2		12.5	250	1.19	8, 9
ПЭИ1		9.69	205	0.573	8, 9
ПЭИ2		9.52	240	0.701	8, 9
ПЭИ3		11.4	217	0.87	8, 9
СПИЬр1		8.68	–	0.652	8, 9

СПИЬр1		8.69	210	0.385	8, 9
ПИЬт1		10.7	230	0.847	8, 9
ПИЬр2		11.5	280	1.08	9, 10
ПИЬр3		11.7	305	1.5	9, 10
ПИЬр4		11.5	410	2.48	9, 10
ПАИ		8.59	–	2.12	9, 10
ПИФХ1		11.6	247	0.478	11

ПИФХ2		10.4	197	0.46	11
ПИФХ3		12.9	238	0.531	11
ПИФХ4		11.6	218	0.52	11
ПФХ1		8.5	380	5.3	12
ПФХ2		11.42	295	2.12	12
ПФХ3		11.17	283	1.43	12
ПФХ4		9.38	300	1.33	13
ПФХ5		6.22	319	1.195	13
ПФХ6		7	309	1.31	13

В случае рассматриваемых полигетероариленов корреляции в рамках теории свободного объема [4]  $D=A \cdot \exp(-B/FFV)$  не наблюдается (рис. 1а). Более того, для рядов ПИbt и полимеров, содержащих фенилхиноксалиновые фрагменты (ПИФХ и ПФХ) зависимость  $D(FFV)$  носит противоположный характер: с ростом свободного объема коэффициент диффузии падает. Такие же «обратные» закономерности прослеживаются и на диаграммах Рейтлингера – Робсона (например, рис. 1б): свободный объем низкопроницаемых и высокоселективных полимеров может существенно превышать значение  $FFV$  для более проницаемых и неселективных полимеров.

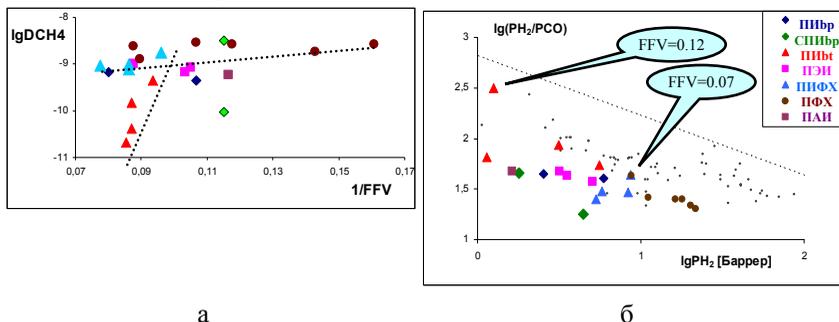


Рис. 1. Связь транспортных параметров изученных полимеров со свободным объемом

Таким образом, транспортные параметры изученных рядов полигетероариленов не подчиняются закономерностям, принятым для аморфных стеклообразных полимеров.

Проведенные структурно-морфологические исследования надмолекулярной структуры пленок изученных полимеров методом РСА в больших углах в режиме на пропускание [14, 15] показали, что на дифрактограммах практически для всех полимеров (за исключением СПИbр и ПЭИ) наблюдаются рефлексы на аморфном гало в углах  $2\Theta = 13, 23, 32^\circ$ . Наиболее ярко выражены рефлексы для наиболее селективного полимера ПИbt3, тогда как для остальных полимеров они менее выражены, хотя и располагаются в тех же значениях углов  $2\Theta$ , что говорит об одинаковой надмолекулярной структурной организации полимерных цепей и различной степени упорядочения в изученных полимерах. Экспериментальные исследования тех же полимеров методом РСА в режиме на отражение показали для всех полимеров полностью аморфное гало без каких-либо рефлексов. Этот факт может означать, что образующаяся надмолекулярная структура может быть отнесена к типу аperiодического смектика [14], при этом образуются упорядочен-

ные домены, хаотично расположенные по отношению друг к другу, а степень упорядоченности определяется химической структурой элементарного звена.

Упорядоченность надмолекулярной структуры в значительной степени определяет и селективность газоразделения изученных полимеров. На рис. 2 представлена типичная зависимость селективности газоразделения от  $C_\infty$ . Все такие зависимости для любых пар газов носят экстремальный характер с максимумом селективности при значениях  $C_\infty \sim 1.5$ .

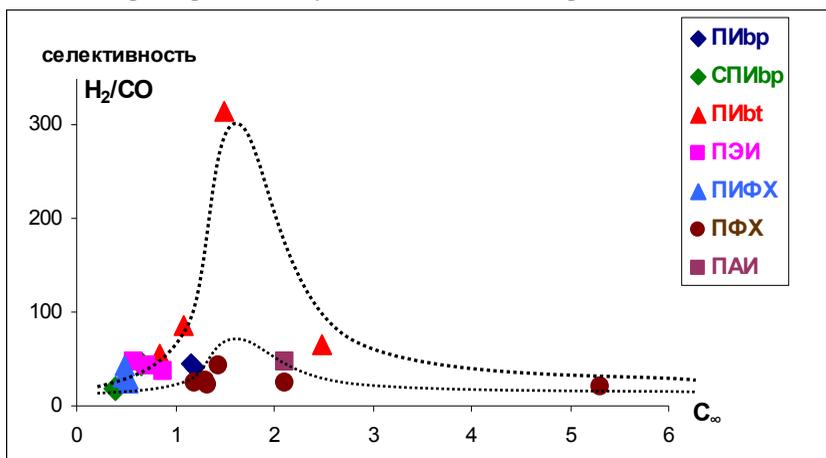


Рис. 2. Связь селективности газоразделения с жесткостью цепи

Изученные полимеры по значениям конформационной жесткости цепи можно разделить на три группы:

При  $C_\infty < 1$  цепи полимеров достаточно гибкие, полимеры аморфны и характеризуются разупорядоченной упаковкой, низкой проницаемостью и средней селективностью. При этом с ростом  $C_\infty$  растет и селективность.

При  $1 < C_\infty < 2$  цепи полимеров обладают средней жесткостью, что приводит к возможности упорядочения по типу аperiodического смектика, при этом степень упорядочения зависит как от химической структуры элементарного звена, так и от способа приготовления пленки. Проницаемость и селективность таких полимеров, по-видимому, зависит от степени упорядоченности и бездефектности упаковки цепей: наиболее селективный и один из наиболее барьерных полимеров ПИbtЗ, пленки которого получены термической имидизацией ПАК, обладает и наибольшей упорядоченностью надмолекулярной структуры.

При  $C_{\infty} > 2$  жесткие цепи полимеров также образуют протяженные упорядоченные домены, однако упаковка доменов обладает значительной дефектностью, что приводит к повышению проницаемости и снижению селективности пленок. Возможно, что в таких полимерах ориентационная вытяжка может привести и к бездефектной упаковке цепей, обладающей барьерными характеристиками, аналогично жесткоцепным ЖК полимерам.

Необычные зависимости транспортных параметров от интегральной величины свободного объема также находят свое объяснение в рамках модели аperiодического смектика. Изменение интегральной величины доли свободного объема FFV не характеризует лишь изменение размеров ЭСО, а является следствием изменения распределения ЭСО по размерам и их концентрации. С ростом жесткости до значений  $C_{\infty}$  около 1.5 происходит "упорядочение" упаковки и, как следствие, увеличивается концентрация ЭСО небольшого размера, что приводит к росту селективности и снижению проницаемости. При переходе через пороговую величину жесткости цепи  $C_{\infty} \sim 1.5$  упаковка цепей "разупорядочивается" вследствие возникновения ЭСО большего размера, что приводит к снижению селективности и увеличению проницаемости. При этом концентрация ЭСО большого размера может быть невелика, и интегральная величина FFV может быть достаточно низкой (табл. 1).

Таким образом, совместный анализ данных о свободном объеме, жесткости цепи (табл. 1) и их связи с транспортными параметрами (рис. 1 и 2) для большого массива жесткоцепных стеклообразных полимеров различной химической структуры показывает, что существует оптимальный диапазон значений жесткости цепи ( $C_{\infty} \sim 1.5$ ), при которой образуется наиболее упорядоченная надмолекулярная структура, характеризующаяся наибольшей селективностью разделения.

Более того, жесткость цепи полигетероариленов можно регулировать, например, при взаимодействии полимера с остаточным растворителем, или при обработке сорбатами [16]. Для некоторых ПИ существует также возможность термохимической перегруппировки [17], приводящей к появлению новых функциональных групп. При этом в значительной степени меняются параметры упаковки цепей, величина свободного объема, а также упорядоченность упаковки цепей в «стенках», что значительно влияет на газопроницаемость и селективность газоразделения. Таким образом, с одной стороны, с помощью исследования газопроницаемости полигетероариленов можно получить информацию об упорядоченности упаковки цепей в пленках, а с другой стороны, можно направленно регулировать упаковку цепей с целью создания но-

вых перспективных материалов для мембранного газоразделения и мембранного катализа.

Литература

1. Полиимиды – класс термостойких полимеров. / М.Бессонов, М.М.Котон, В.В.Кудрявцев и др. -Л.: Наука, 1983. 328 с.
2. Bessonov, M.I. Polyamic Acids and Polyimides. Synthesis, Transformation and Structure. / M.I.Bessonov, V.A.Zubkov //CRC Press. Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokio, 1993.
3. Alentiev, A.Yu. Meares equation and the role of cohesion energy density in diffusion in polymers /A.Yu.Alentiev, Yu.P.Yampolskii // J. Membr. Sci. - 2002. - V. 206. - P. 291-306.
4. Cohen, M. Molecular transport in liquids and glasses. / M.Cohen, T.Turnbull // J.Chem.Phys. - 1959. - V. 31. - P. 1164.
5. Pixton, M.R. Relationships between structure and transport properties for polymers with aromatic backbones. / M.R.Pixton, D.R.Paul // Polymeric Gas Separation Membranes. / Ed by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. - Boca Raton: CRC Press, 1994. - P. 83.
6. Relation of gas permeability with structure of aromatic polyimides I/ Y.Hirayama, T. Yoshinaga, Y.Kusuki et al. // J. Membr. Sci.. - 1996. - V. 111. - P. 169/
7. Hensema E.R., Mulder M.H.V., Smolders C.A. // J. Appl. Polym. Sci. - 1993. - V. 49. - P. 2081
8. Связь химической структуры и транспортных свойств полиимидов и сополиимидов на основе жесткого и гибкого диангидридов / Ю.Н.Лазарева, М.Н. Видякин, Ю.П.Ямпольский и др.// Высокомолек. соед. - 2006.- Сер. А. - Т. 48, № 10.- С. 1818-1825.
9. Новые полиимиды для разделения водородсодержащих смесей / Ю.Н.Лазарева, М.Н.Видякин, А.Ю.Алентьев и др.// Структура и динамика молекулярных систем: сб. ст. - Вып. XII, Ч. 2. - Йошкар-Ола: МарГТУ, 2005. - С. 3-6.
10. Транспортные свойства полиимидов на основе диангирида ВТДА / Ю.Н.Лазарева, М.Н.Видякин, А.Ю.Алентьев и др.// Структура и динамика молекулярных систем: сб. ст. - Вып. XIII, Ч. 1. – Уфа: Изд-во ИФМК УНЦ РАН, 2006. - С. 476-478.
11. Транспортные свойства полиимидов с фрагментами фенилхиноксалинов. / М.Н.Видякин, Ю.Н.Лазарева, Ю.П.Ямпольский и др.// Высокомолек. соед.- 2007. - Сер. А. - Т. 49, № 9. - С. 1703-1711.
12. Транспортные свойства полифенилхиноксалинов / М.Н.Видякин, Ю.Н.Лазарева, Ю.П.Ямпольский// Высокомолек. соед. А. - 2006. - Т. 48, № 6.- С. 933-938.
13. Транспортные свойства полифенилхиноксалинов с гетероциклическими фрагментами / М.Н.Видякин, Ю.Н.Лазарева, Ю.П.Ямпольский и др. // Высокомолек. соед.- 2007. - Сер. В. - Т. 49, № 10. - С. 1878-1884.
14. Thermostable polymers for membrane gas separation: influence of supramolecular structure on permselectivity / A. Alentiev, M.Yablokova, Yu.Lazareva et al. // Proc. 8<sup>th</sup> Int. Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers STEPI 8. Montpellier, France June 9 – 11, 2008. - P 447 -458.
15. Влияние надмолекулярной структуры полиимидов на их транспортные свойства / Ю.Н.Лазарева, А.Ю.Алентьев, М.Н.Видякин и др.//Научная конференции ИНХС РАН. Сб. тез. докл. - М., 2009. - С. 171.
16. The effects of interactions with solutes on membrane properties of polyetherimides: FTIR, TMA and quantum chemical investigation. /J. Kostina, G. Bondarenko, O. Raitman et al. // Proc. 8<sup>th</sup> Int. Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers STEPI 8. Montpellier, France June 9 – 11, 2008. - P 437 -446.
17. Термохимические превращения полиимидов с гидроксильными группами в диаминном фрагменте / О.Ю.Русакова, Ю.В.Костина, Г.Н. Бондаренко и др. / Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2008. - С.196.

УДК 544

## ПРОЦЕСС СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КОНФОРМАЦИОННОГО АНАЛИЗА<sup>1</sup>

И.А. Ронова

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова  
РАН e-mail: [ron@ineos.ac.ru](mailto:ron@ineos.ac.ru)*

Полигетероарилены образуют аморфные стеклообразные и частично кристаллические пленки, которые являются неравновесными системами. Их свойства сильно зависят от способа приготовления пленки. Неравновесность полимерной пленки в значительной степени определяется остаточным растворителем как химически связанным, так и химически несвязанным, и возможностью конформационных переходов во времени. Из этого следует, что на процесс стеклования будут влиять конформационная жесткость цепи, наличие боковых заместителей, остаточный растворитель, предыстория образца, специфические взаимодействия между полимером и растворителем и между элементами полимерной цепи.

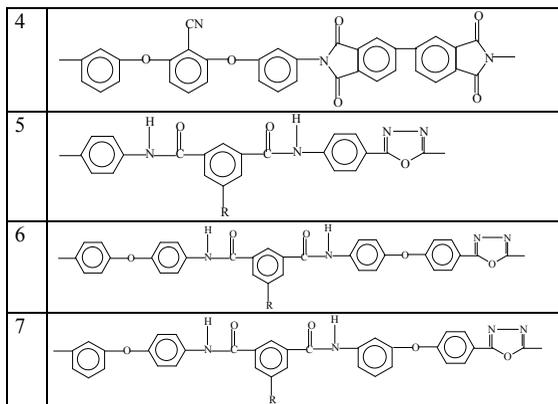
Чтобы обосновать эти утверждения с одной стороны используем литературные экспериментальные данные относительно температур стеклования полимеров, их транспортных характеристик и изменение плотности в процессе набухания в сверхкритическом диоксиде углерода (СК СО<sub>2</sub>). С другой стороны вычислим конформационные параметры, Ван-дер-Ваальсов объем  $V_w$  и свободный объем  $V_f$  [1]. Рассмотрим зависимость температур стеклования от сегмента Куна для ряда полимеров,

Таблица 1

№	Мономерные звенья полимеров
1	<p>Полимер</p>
2	
3	

представленных в табл. 1. Как видно из рис. 1 (слева) зависимости полимеров 1-4 и 5-7 линейны с высоким коэффициентом корреляции. Температура стеклования связана с подвижностью элементов цепи полимера.

<sup>1</sup>Работа поддержана грантом Президиума РАН П-18.



А подвижность, в том числе обусловлена жесткостью цепи, способностью элементов цепи к конформационным переходам.

Построим для этих полимеров зависимость свободного объема от конформационной жесткости

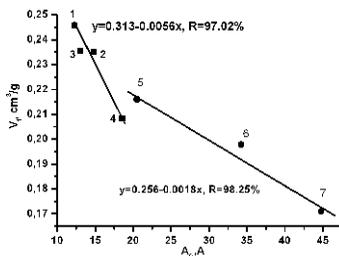
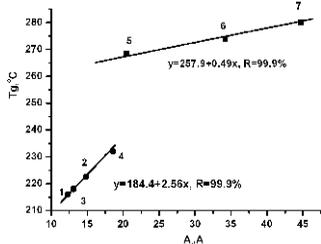
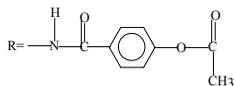


Рис. 1. Зависимость температур стеклования (слева) и свободного объема (справа) от сегменте Куна

(рис. 1, справа). С ростом жесткости полимеры упаковываются плотнее, а свободный объем в полимерах падает.

В табл. 2 приведены полимеры, подвергшиеся набуханию в СК CO<sub>2</sub>.

Таблица 2

Мономерные звенья полимеров	
№	Полимер
7	
9	
10	
11	

Для них были измерены плотности до и после набухания СК  $\text{CO}_2$ , из которых вычислялся  $V_f$  в полимерах. Оказалось, что плотность полимеров после набухания не уменьшилась, а наоборот увеличилась (рис. 2, слева). Это говорит о том, что в полимере был остаточный растворитель, который был вытеснен двуокисью углерода.

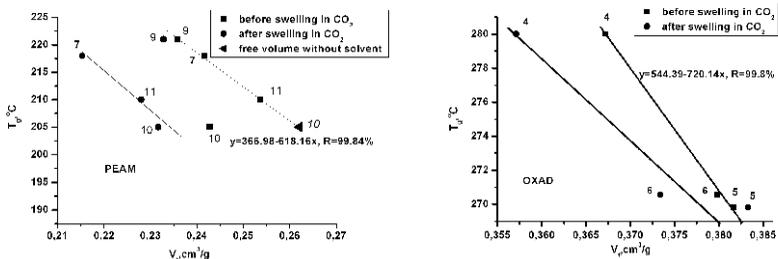


Рис. 2. Зависимость температур стеклования от свободного объема для полимеров табл. 2 (справа) и табл. 3 (слева)

Таблица 3

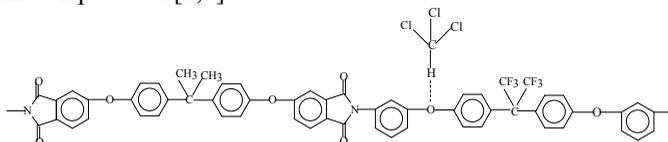
Мономерные звенья полимеров	
№	Полимер
4	
5	
6	

В качестве растворителя использовался N-МР. Вычислим его Ван-дер-Ваальсов объем. Исходя из уравнения зависимости температуры стеклования от  $V_f$ , найдем величину свободного объема для полимера 10 (рис. 2 справа) до процесса набухания в СК  $\text{CO}_2$ . Она составила  $0.262 \text{ см}^3/\text{г}$ . Разница между экспериментально найденным и вычисленным  $V_f$  составила  $0.0192 \text{ см}^3/\text{г}$ , или 7.9% от свободного объема этого полимера. Если часть свободного объема, занятая растворителем, плотность полимера будет завышенной.

Увеличение плотности после набухания в СК  $\text{CO}_2$  для полимеров 4 и 6 табл. 3 (рис. 2, справа) можно объяснить адсорбцией  $\text{CO}_2$  в полимерной матрице, происходящей за счет возникновения взаимодействия между диоксидом углерода и атомами водорода амидной группы. Известно, что молекула  $\text{CO}_2$  является квадруполем, на обоих концах которого находятся атомы кислорода с неподеленной парой электронов. Эти электроны могут принимать участие в образовании связи водородного типа с атомами водорода полимерной матрицы. В данном случае это

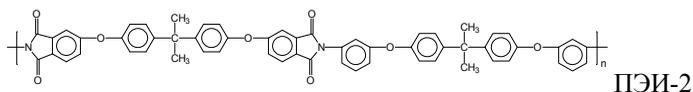
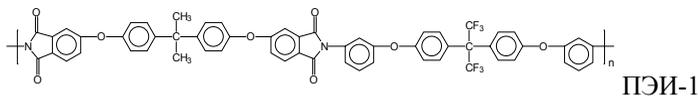
может быть водород амидной группы. Если расстояние между атомами водорода мономерного звена и атомами кислорода диоксида углерода будет меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов, а энергия образования комплекса уменьшается, можно считать, что взаимодействие состоялось. Расчеты квантово-механическим методом AM1 показали, что энергия образования комплекса оказалась на 1.65 ккал/моль меньше, чем суммарная энергия этих молекул в отдельности. Следовательно, существование комплекса выгоднее, чем существование отдельных молекул. Расстояние между кислородом диоксида углерода и атомом водорода амидной группы оказалось на 0.26 Å меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов этих атомов. Таким образом, доказана возможность существования взаимодействия между диоксидом углерода и амидными группами в полимерной матрице.

Примером другого специфического взаимодействия является взаимодействие эфирного кислорода полимерной матрицы с растворителем, показанное в работах [2,3].



Пленки ПЭИ I, сформированные из раствора в хлороформе и подвергнутые отжигу при  $T_g$  (170–180 °С), показали повышение селективности газоразделения при резком снижении значений коэффициентов проницаемости. На ИК-спектре отожженного образца появляются полосы, соответствующие образованию комплекса с эфирным атомом кислорода.

Влияние на процесс стеклования способа подготовки образца можно проследить на следующем примере. Рассмотрим два полимера



Эти полимеры отличаются друг от друга заменой атомов водорода на атомы фтора в изопропилиденовом мостике.

Пленки с равной толщиной для двух ПЭИ отлиты из раствора в хлороформе. Далее пленки готовились двумя путями: пленки «свежие» (свободные пленки, подвергнутые сушке до постоянного веса в вакуу-

ме) (СВ) и «кондиционированные» (зафиксированные в напряженном состоянии пленки, подвергнутые сушке на воздухе при комнатной температуре 20<sup>0</sup> в течение 2-х месяцев) (КД). Для четырех рассматриваемых образцов в работе [2, 3] приведены коэффициенты проницаемости для газов: CH<sub>4</sub>, CO\*, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и He.

Таблица 4

**Падение коэффициентов проницаемости в % при кондиционировании образца**

Газ	V <sub>w</sub> d <sub>w</sub> _g Å <sup>3</sup>	ПЭИ-1	ПЭИ-1*	%	ПЭИ-2	ПЭИ-2*	%
H <sub>2</sub>	9.78	8.87	6.67	24.8	6.96	5.72	17.8
He	7.67	10.5	8.45	19.5	7.85	6.41	18.3
O <sub>2</sub>	17.08	0.807	0.675	16.4	0.558	0.289	48.2
N <sub>2</sub>	24.38	0.173	0.0805	53.5	0.111	0.0499	55.0
CO <sub>2</sub>	30.91	2.76	2.16	21.7	1.75	1.29	26.3
CH <sub>4</sub>	29.64	0.148	0.0561	61.1	-	0.0443	
CO	27.94	0.267	0.137	48.7	-	-	

Без звездочки – свежие пленки, Со звездочкой – после кондиционирования.

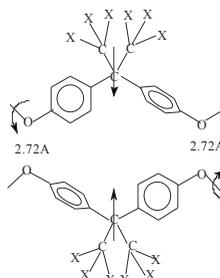
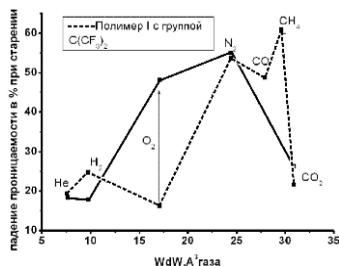


Рис. 3. Зависимость падения проницаемости от Ван-дер-Ваальсова размера газа (слева) и схема 1(справа)

Из табл. 4 видно, что коэффициенты проницаемости при кондиционировании уменьшаются. Для газов с малым и большим V<sub>w</sub> они уменьшаются приблизительно одинаково, исключение составляет только кислород (рис. 3 слева). При кондиционировании образца полимера ПЭИ-1 коэффициенты проницаемости газа O<sub>2</sub> снижаются почти в три раза меньше, по сравнению с образцом полимера ПЭИ-2. Из рис. 3 (слева) также видно, что при кондиционировании в обоих полимерах снижение проницаемости малых газов (H<sub>2</sub> и He) примерно одинаково и невелико по сравнению с другими газами. Это можно объяснить тем, что малые по объему газы (<10 Å<sup>3</sup>) могут проходить через все как большие, так и малые микрополости, имеющиеся в полимерной матрице. Для больших газов (N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>) с объемами от 23Å<sup>3</sup> и выше при кондиционировании потери проницаемости велики для обоих полимеров. Ван-дер-Ваальсов объем кислорода 17 Å<sup>3</sup> находится как раз посередине меж-

ду этими двумя группами. По-видимому, микрополости, соответствующие таким размерам, в полимере ПЭИ-1 при кондиционировании не закрываются. Причина этого явления может быть объяснена следующей моделью.

Рассмотрим фрагмент упаковки обоих макромолекул, где атомы кислорода обеих групп подошли друг к другу на расстояние, равное сумме Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов кислорода эфирной группы (рис. 3, справа). При кондиционировании происходит конформационный переход, при котором группы  $\text{PhC}(\text{CX}_3)_2\text{Ph}$  выходят из плоскости чертежа на встречу друг другу. Вычислим энергии отталкивания, которые возникают между атомами водорода или фтора при этом движении в зависимости от расстояния между атомами. Энергия отталкивания между

этимися тремя атомами одной группы и тремя атомами другой будет

$$E = \sum_i \frac{q_i q_j}{r_{ij}},$$

где  $q_i$  заряд на атоме водорода или фтора,  $r$  - расстояние между атомами. Суммирование энергии происходит при одном и том же значении угла, на который поднимаются из плоскости обе группы. В обоих случаях группы могут подойти друг к другу на расстояние, не превышающее суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов соответствующих атомов.

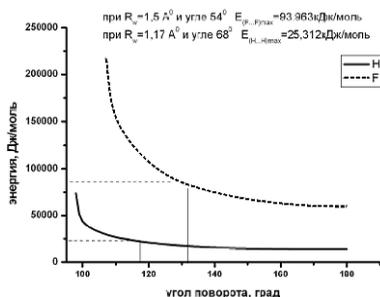


Рис. 4. Зависимость энергии отталкивания от угла между гексапропилиденовыми группами для полимеров ПЭИ-1 (пунктир линия) и полимера ПЭИ-2 (сплошная линия). Ван-дер-Ваальсов радиус атома фтора  $1.5 \text{ \AA}$ , Ван-дер-Ваальсов радиус атома водорода  $1.17 \text{ \AA}$

Из рис. 4 видно, что когда расстояние между атомами H или атомами F достигает суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов соответствующих атомов, энергия отталкивания для атомов фтора оказывается в три раза больше чем для атомов кислорода.

#### Литература

1. Rozhkov E.M., Schukin B.V., Ronova I.A.//Central European Journal of Chemistry (Central European Science Journals), 2003. - V.1, N 4. -P. 402-426,
2. Kostina Yu. V., Bondarenko G. N., Alent'ev A. Yu. et al. // Polym. Sci., 2006. - A. - 48, №1. - P.32.
3. New possibilities for increasing the selectivity of polymer gas separating membranes./ A.Alentiev, Yu.Yampolskii, Ju.Kostina et al.//Desalination, 2006. - 199, № 1-3. - P. 121.

УДК 541.11.118, 541.64, 544.18

## ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИИМИДОВ С ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В ДИАМИННОМ ФРАГМЕНТЕ<sup>1</sup>

О.Ю. Русакова<sup>1)</sup>, Ю.В. Костина<sup>1)</sup>, Г.Н. Бондаренко<sup>1)</sup>, А.Ю. Алентьев<sup>2)</sup>,  
А.В. Якиманский<sup>3)</sup>

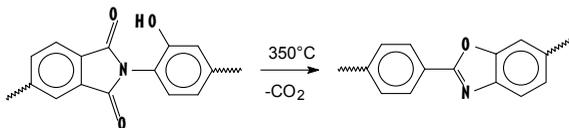
<sup>1)</sup>ИИХС РАН, г. Москва, Россия

<sup>2)</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

<sup>3)</sup>ИВС РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

Полиимиды (ПИ) с гидроксильными группами в диаминном фрагменте, как правило, обладают высокой селективностью газоразделения (располагаются вблизи верхней границы на диаграмме Рейтлингера – Робсона), но низкой проницаемостью [1], по-видимому, за счет образования межцепных водородных связей. Кроме того, данные полимеры склонны к физическому старению, что приводит к еще большему снижению проницаемости и увеличению селективности [2].

В литературе описан способ повышения проницаемости таких ПИ практически без потери селективности с помощью термообработки пленок при температурах выше 350 °С в вакууме или в инертной атмосфере [3]. Был предложен механизм термохимической перегруппировки, сопровождающейся выделением углекислого газа и изменением химического строения полимера с образованием оксазольных циклов [4]:



Такая термохимическая перегруппировка приводит к образованию нового нерастворимого полимера с большей жесткостью цепи и, следовательно, с большим свободным объемом.

В настоящей работе проведено исследование трех новых ПИ с общим диаминным фрагментом, содержащим одну гидроксильную группу в орто-положении к имидному кольцу. ПИ были синтезированы в Институте Высокмолекулярных соединений РАН (г. Санкт-Петербург).

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №09-08-00973а.

Химическая структура повторяющегося звена исследованных ПИ

№	Структура повторяющегося звена
1	
2	
3	

Термоанализ (ТГА и ДСК, в сочетании с ИК-анализом выделившихся газов) образцов ПИ и пленок ПИ, сформированных из различных растворителей (CHCl<sub>3</sub>, ДМАА, ДМФА) показал, что при нагревании образцов изученных ПИ выше 380 °С происходят термохимические превращения с выделением CO<sub>2</sub> и потерей массы 6-8% мас. Такая потеря массы соответствует выделению 1 моля CO<sub>2</sub> на повторяющееся звено ПИ, что полностью согласуется с литературными данными (рис. 1).

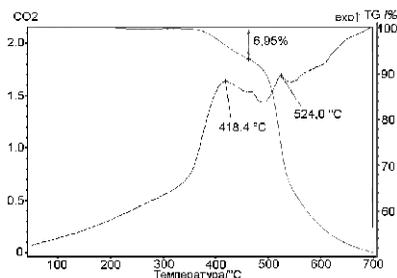


Рис. 1. Термоанализ ПИ1

Изучение изменения химической структуры ПИ при нагреве проводили методом ИК-спектроскопии. Образцы пленок отжигали в температурном интервале от 25 °С до 450 °С в инертной атмосфере при скорости нагрева 5 К/мин, выдерживая образец при постоянной температуре в течение 30 минут. Анализ ИК-спектров показал, что в процессе термообработки пленок ПИ происходят изменения химической структуры, одинаковые для всех исследованных образцов.

Тем не менее, структуры полимеров, полученных в результате термохимической перегруппировки, по данным ИК-спектроскопии не соответствуют структурам, приведенным в литературе [2]. В ИК-спектрах не обнаружено полос поглощения, характерных для оксазольных циклов (рис. 2-4).

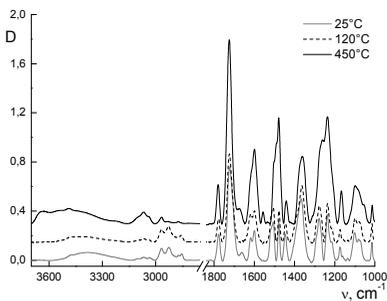


Рис. 2. Фрагмент ИК-спектра пленки ПИ1, сформированной из  $\text{SNCl}_3$

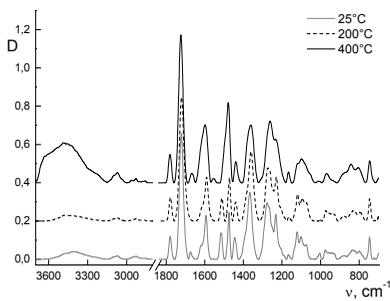


Рис. 3. Фрагмент ИК-спектра пленки ПИ2, сформированной из ДМАА

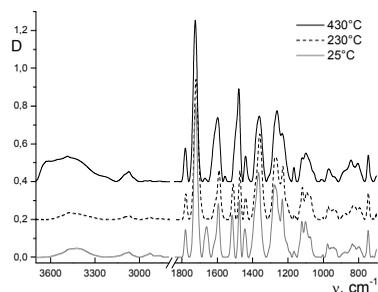
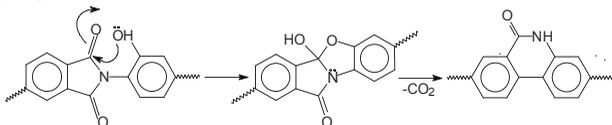


Рис. 4. Фрагмент ИК-спектра пленки ПИ2, сформированной из ДМФА

При нагревании образцов выше  $380^\circ\text{C}$  в ИК-спектрах появляется новая полоса поглощения ( $3350\text{ cm}^{-1}$ ), которая соответствует валентным колебаниям N-H, а также полосы поглощения  $1670\text{ cm}^{-1}$  и  $1560\text{ cm}^{-1}$ , соответствующие валентным (амид I) и деформационным колебаниям (амид II) вторичных амидов (рис. 2, 3, 4).

Полученный в результате термообработки полимер нерастворим, и, по-видимому, обладает более высокой жесткостью по сравнению с исходным ПИ, что должно приводить к повышению газопроницаемости.

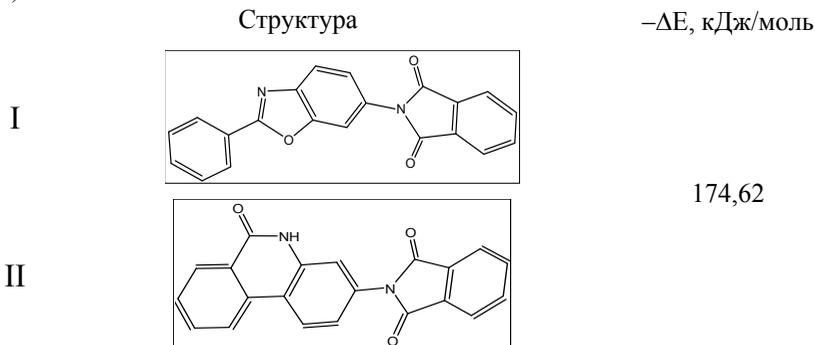
В результате анализа полученных данных был предложен новый механизм термохимической перегруппировки, включающий нуклеофильное присоединение по карбонильной группе и последующее декарбоксилирование:



Квантово-химические расчеты предложенной в данной работе структуры проводились методом МОРАС (AM1). В качестве модели для квантово-химических расчетов была выбрана, обоснована и оптимизирована структура, содержащая все функциональные группы ПИ.

Найдены наиболее выгодные конформации полимерных цепей ПИ для нуклеофильного присоединения по карбонильной группе в орто-

положении гидроксильной группы к имидному кольцу. Были рассчитаны барьеры вращения, построены профили поверхности потенциальной энергии и проведен расчет структурных и энергетических параметров моделей, описанной в литературе (I) и предложенной в данной работе (II).



Как описанный в литературе механизм термохимических превращений, так и предложенный в настоящей работе приводят к образованию протяженного плоского жесткого фрагмента, что увеличивает жесткость цепи и, следовательно, способствует увеличению газопроницаемости образцов полимера. Однако предложенная в настоящей работе химическая структура получаемого в результате термохимической перегруппировки фрагмента не только полностью соответствует изменениям, регистрируемым в ИК-спектрах, но и энергетически выгоднее, чем предложенная в литературе [3, 4]. Разница в значении минимума на поверхности потенциальной энергии  $|\Delta E|$  составляет 174,62 кДж/моль.

#### Литература

1. Выбор мембранных материалов для разделения  $H_2$ -содержащих смесей: анализ базы данных /А.Ю.Алентьев, Ю.П.Ямпольский, М.Н.Видякин и др. // Высокомолек. соед. - 2006. - Сер. А. - Т. 48, № 10. - С. 1876-1884.
2. Русакова О.Ю., Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н. и др. // Сб. тезисов научной конференции ИНХС РАН, посвященной 75-летию Института, 6-8 апреля 2009, г. Москва. - С. 144.
3. Lee, Young Moo Thermally Rearranged Polymer Membranes with Cavities Tuned for Fast Transport of Small Molecules / Young Moo Lee // ICOM 2008 July 12-18. - Hawaii. - 2008.
4. Кардаш И.Е., Праведников А.Н. // Высокомол. Соед. - 1967. - Т.9, №12. - С. 873.

УДК 541.64:542.953.2

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПОЛИИМИДАХ НА ОСНОВЕ 4,4'-(1,3-ФЕНИЛЕНДИОКСИ)ДИАНИЛИНА

Д.А. Белов, С.Ю. Стефанович, М.Ю. Яблокова, А.Ю. Алентьев

*МГУ им. Ломоносова, Москва*

Полимерные композиционные материалы на основе полиимидов (ПИ) перспективны для применения в авиакосмической промышленности благодаря высокой термической стабильности и хорошим механическим и электрофизическим характеристикам. Релаксационные процессы в полимерах, связанные с  $\alpha$ - и  $\beta$  – переходами в полимерных цепях, значительно влияют на свойства композитов.

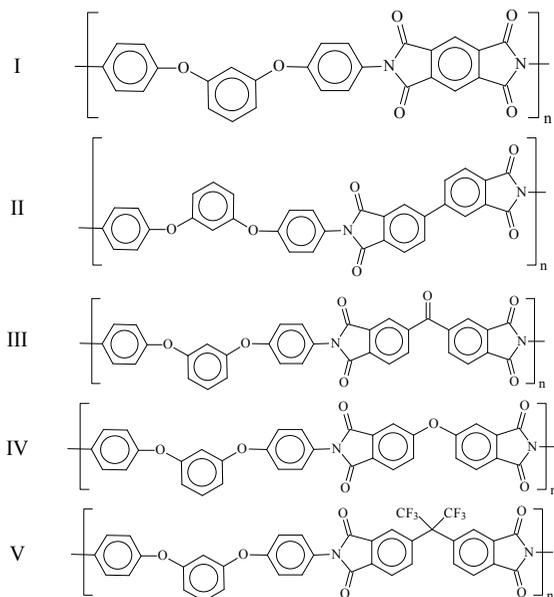


Рис. 1. Структуры полиимидов

Методом низкотемпературного синтеза в амидном растворителе [1] получен ряд полиамидокислот на основе 4,4'-(1,3-фенилендиокси)дианилина и различных диангидридов тетракарбоновых кислот, а именно пиромеллитового диангидрида, диангидридов 3,3',4,4'–дифенилтетра-

карбоновой и 3,3',4,4'-бензофенонтetra-карбоновой кислот, 4, 4'- оксидифталевой диангидрида и диангидрида 4,4'-гексафторизопротипиленди-фталевой кислоты.

Термически имидизованные композиты на основе синтезированных полиамидокислот и стеклоткани марки РБ были получены методом вакуумного формования [2] при последовательной выдержке при температурах 80 °С (2 часа), 200 °С (1 час) и 300 °С (1 час). Структуры синтезированных полиимидов (соответственно ПИ I – ПИ V) приведены на рис. 1.

Полученные композиты были исследованы методом диэлектрической релаксационной спектроскопии.

Измерения компонент комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  были выполнены в температурно-частотном интервале 30 - 420 °С, 0,02 Гц - 3,3 МГц.

Для всех композитов на основе ПИ I – ПИ IV найдены, по крайней мере, два релаксационных процесса, которые на основании характерных значений энергий активации и температурной зависимости наблюдаемых времен релаксации отнесены к  $\alpha$ - и  $\beta$  – релаксационным процессам.

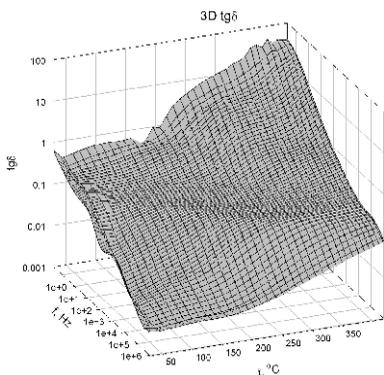


Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры и частоты для ПИ I

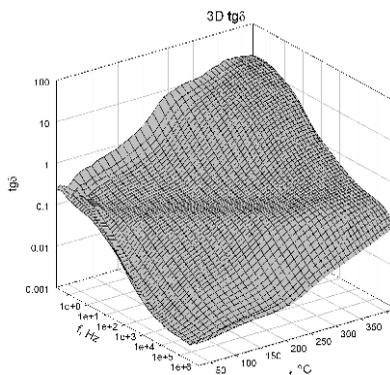


Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры и частоты для ПИ IV

Релаксационный процесс для  $\text{tg}\delta(T, f)$  в области 150-350 °С, отнесенный к  $\beta$  – релаксации, проявляется в виде ступени (рис. 2) или слабо выраженного максимума, положение которого хорошо описывается уравнением  $\lg F_m = \lg F_0 / RT$ .

Энергии активации релаксационных процессов

	$\beta$ – релаксационный процесс				$\alpha$ – релаксационный процесс		
	$E_{a\beta}$ , кДж/моль	$E_{a\beta}$ , ккал/моль	$\lg F_0$	$R^2$	$E_{a\alpha}$ , кДж/моль	$E_{a\alpha}$ , ккал/моль	$R^2$
I	84.0	20.1	11.34	0.99	147.4	35.3	0.94
II	86.2	20.6	11.39	0.99	-	-	-
III	81.5	19.5	11.19	0.99	167.9	40.2	0.88
IV	99.0	23.7	12.90	0.97	227.9	54.5	0.95
V	108.9	26.1	31.70	0.96	-	-	-

$\beta$  – релаксационный процесс, наблюдаемый в композитах на основе ПИ I – ПИ III, может быть отнесен к вращению резорцинового фрагмента в полимерной цепи.

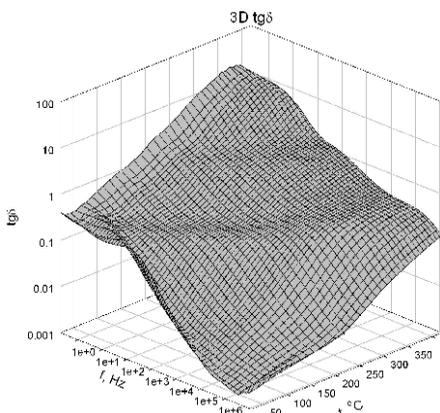


Рис. 4. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры и частоты для ПИ V

Релаксация в высокотемпературной области 300 – 400 °C проявляется на зависимостях  $\text{tg}\delta(T, f)$  как широкий максимум, положение которого не подчиняется уравнению Аррениуса. По линейным начальным участкам зависимостей  $\lg F_m - 1000/T$  определены значения энергии активации (табл. 1)

Высокие значения энергии активации, а также неаррениусовское поведение указывают на то, что данный процесс является основным  $\alpha$ -релаксационным переходом, определяющим область стеклования полимера и обусловлен размораживанием крупномасштабной молекулярной подвижности «сегментального типа».

Как видно из данных табл. 1. соответствующие энергии активации  $\beta$  – релаксационного процесса для ПИ I – ПИ III имеют близкие значения. Это может быть связано с реализацией в образцах ПИ I – ПИ III в основном релаксационного процесса, связанного с вращением в диаминном фрагменте, тогда как для ПИ IV- ПИ V наблюдается релаксационный процесс, который может быть связан с учетом вклада подвижности диангидридных фрагментов (рис. 3, 4).

Для композита на основе ПИ V (рис. 4) наблюдается еще дополнительный релаксационный переход, который может быть связан с уменьшением сопряжения между полимерными цепями из-за присутствия гексафторизопропиледеновых групп в диангидридном фрагменте.

По данным ТГА для всех образцов наблюдается начало потери массы в температурном диапазоне свыше 500 °С.

### **Выводы**

1. Проведено изучение релаксационного поведения композитов на основе синтезированных полиимидов.
2. Показано влияние структурных фрагментов цепи на релаксационные характеристики полиимидных композитов.
3. Рассчитаны энергии активации  $\alpha$ - и  $\beta$  – релаксационных переходов.

Литература.

1. Коршак, В.В. Неравновесная поликонденсация / В.В.Коршак, С.В. Виноградова. – М.: Наука, 1972. – 696 с.
2. Михайлин, Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А.Михайлин– СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.

УДК 544

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС НАБУХАНИЯ ПОЛИИМИДА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА<sup>1</sup>

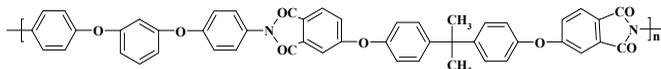
Е.А. Соколова<sup>1</sup>, И.А. Ронова<sup>1</sup>, М. Брума<sup>2</sup>), Е. Хамчиук<sup>2</sup>), О.В. Сеницына<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>)Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
РАН 119991 Москва, ул. Вавилова, 28; e-mail [ron@ineos.ac.ru](mailto:ron@ineos.ac.ru)

<sup>2</sup>)"Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, Aleea Grigore Ghica  
Voda 41A, Iasi - 700487, Romania

Набухание в сверхкритическом CO<sub>2</sub> должно приводить к увеличению внутреннего свободного объема и к изменению физических характеристик полимера, связанных со свободным объемом. Это в первую очередь влияет на температуры стеклования, транспортные характеристики и диэлектрическую проницаемость.

Ранее было исследовано изменение микроструктуры полимера полиимидоэфира, полученного в среде метакризола, пленки полимера отливались из хлороформа. Набухание в СК CO<sub>2</sub> при температуре 40 °С, давлении 120 бар привело к увеличению свободного объема на 23 %, а в режиме 60 °С, 120 бар на 56.8% [1]. Интересно было исследовать полиимид другого строения, синтезированный в N-метилпирролидоне(N-МП), пленки которого были отлиты из растворителей хлороформа, тетрагидрофурана и N-МП.



В настоящей работе плотности полимерных пленок были измерены до набухания и после набухания при давлении 200 бар и температурах 40, 60, 80 °С. Плотности измерялись в этиловом спирте, а для пленок, отлитых из CHCl<sub>3</sub> еще и в изобутиловом спирте. Рассмотрим поведение пленки, приготовленной из хлороформа. На рис. 1 приведена зависимость изменения свободного объема от температуры при измерении плотности в этиловом и изопропиловом спирте. Как видно из рисунка при температурах 40 и 50 °С увеличение свободного объема, вычисленное на основании плотности, измеренной в изопропиловом спирте, было больше. Это указывает на то, что на поверхности пленки имелись небольшие поры, в которые молекулы этилового спирта с Ван-дер-Ваальсовым диаметром 4.16 Å могут войти, а молекулы изопропилового

<sup>1</sup>Работа поддержана грантом Президиума РАН П-18.

спирта с диаметром 6.72 Å не могут войти в эти поры. Тогда измеряемый объем равен объему внутри полимерной пленки плюс объем пор на ее поверхности. При нагревании образца полимера в СК CO<sub>2</sub> до 60 °С

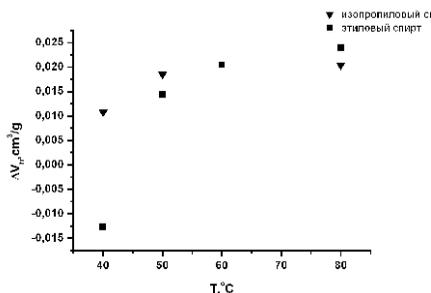


Рис. 1. Увеличение свободного объема с ростом температуры при набухании для полимера, полученного из хлороформа. Плотности пленок измерены в двух разных жидкостях

различие в свободном объеме, измеренном в этиловом и изопропиловом спирте увеличилось. Можно предположить, что поры на поверхности образца еще увеличились.

Чтобы проверить эту гипотезу, было проведено исследование поверхности полимерной пленки методом атомно-силовой микроскопии. Обнаружено, что на поверхности полимерной пленки действительно имеются поры, размеры и число которых при набухании в СК CO<sub>2</sub> при 40 °С увеличиваются, что приводит к увеличению общего объема (свободный объем в пленке + объем пор) в полимере при измерении его в изопропиловом спирте.

Таблица 1

**Изменение размеров пор до и после набухания**

Поверхность пленки	до набухания пленки		после набухания пленки 40	
	h (ср.), нм	d (ср.), нм	h (ср.), нм	d (ср.), нм
Сторона 1	8	141	95	338
Сторона 2	78	194	25	263
Суммарно	49	172	45	285

Теперь рассмотрим поведение пленок полимера в трех разных растворителях.

Как видно из табл. 2 и рис. 2 при 40 °С происходит удаление остаточного растворителя из пленки, приготовленной в СНCl<sub>3</sub>, растворитель ТГФ удаляется при 50 °С, при 60 °С пленка начинает набухать, а растворитель N-МР остается при 60 °С и при 80 °С набухание столь незначительно, что им можно пренебречь. В итоге самое большое набухание для этого полимера получено в пленке изготовленной из раствора в СНCl<sub>3</sub>.

Возникает вопрос в чем причина плохого набухания СК CO<sub>2</sub> во всех рассмотренных растворителях. Причина оказывается в том, что все

Таблица 2

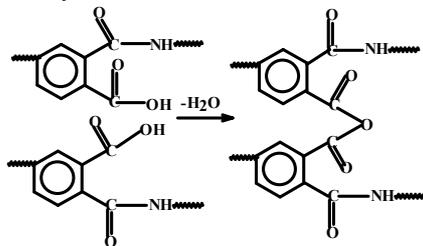
Изменение степени набухания пленок, приготовленных из разных растворителей с ростом температуры.  
Плотности пленок измерены в этиловом спирте

Растворитель	До набухания		200 бар, 40 °С			200 бар, 60 °С			200 бар, 80 °С		
	$\rho_1$ , г/см <sup>3</sup>	$V_{f0}$ , см <sup>3</sup> /г	$\rho_2$ , г/см <sup>3</sup>	$V_{f1}$ , см <sup>3</sup> /г	$\Delta V$ , см <sup>3</sup> /г	$\rho_2$ , г/см <sup>3</sup>	$V_{f1}$ , см <sup>3</sup> /г	$\Delta V$ , см <sup>3</sup> /г	$\rho_2$ , г/см <sup>3</sup>	$V_{f1}$ , см <sup>3</sup> /г	$\Delta V$ , см <sup>3</sup> /г
ТГФ	1.222	0.2875	1.238	0.2769	-0.0106	1.2108	0.2951	<b>0.0076</b> <b>2.6%</b>	1.204	0.2997	0.0122 <b>4.3%</b>
CHCl <sub>3</sub>	1.246	0.2717	1.266	0.2590	-0.0127	1.215	0.2922	<b>0.0205</b> <b>7.5%</b>	1.210	0.2956	<b>0.0239</b> <b>8.8%</b>
N-МР	этиловый	1.212	0.2942	1.234	0.2795	1.214	0.2929	-0.0048	1.235	0.2788	<b>0.0204</b> <b>7.89</b>

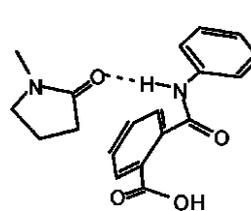
$\rho_1$  – плотность полимера до набухания  $\rho_2$  – плотность полимера после набухания  $V_{f0}$  – свободный объем до набухания  $V_{f1}$  – свободный объем после набухания, изменение свободного объема  $\Delta V = V_{f1} - V_{f0}$

Схема

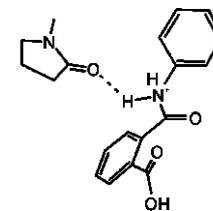
Первый процесс - образование «сшивок» между цепями ПАК



Второй - образование комплексов с N-МР



Энергия образования комплекса  
31 кдж/моль



74 кдж/моль

полимеры получены в ходе синтеза в N-MP. В работе Костиной с соотр. показано, что при синтезе или растворении в N-MP и дальнейшем прогревании для удаления растворителя до 200 °С возможны два конкурирующих процесса (см. схему)

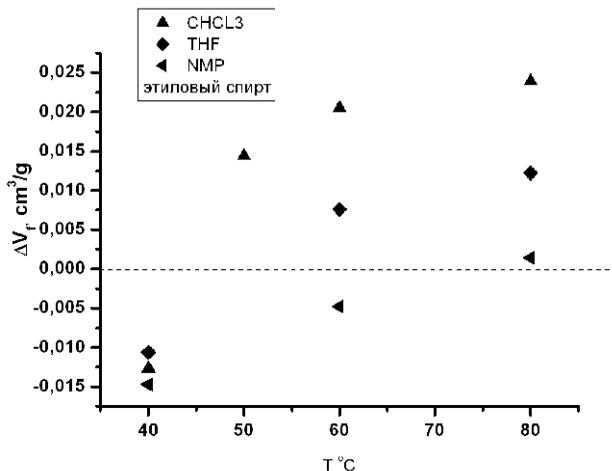


Рис. 2. Зависимость изменения свободного объема при набухании в СК CO<sub>2</sub> от температуры в пленках, изготовленных в разных растворителях

Таким образом, образование комплекса с амидной группой препятствует свободному вращению вокруг связи N-Ph и приводит к обеднению набора конформеров, следовательно, также будет способствовать образованию межцепной ангидридной «сшивки» с хорошим выходом. Низкая набухаемость в СК CO<sub>2</sub> полимеров, содержащих имидные фрагменты, также связана с тем, что при синтезе этих полимеров в N-MP во время имидизации возможно образование ангидридных мостиков, приводящих к образованию «сшивок» между цепями. Но в случае полимеров с имидными циклами такие «сшивки» случаются реже, чем в полимерах, содержащих ПАК.

#### Литература

1. Костина Ю.В., Москвичева М.В., Бондаренко Г.Н. и др. // Структура и динамика молекулярных систем: сб. ст.- Вып.15, Ч. 1.- Йошкар-Ола: МарГТУ, 2008. - С.133-138.

УДК 539.612+544.032.2

## **ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА<sup>1</sup>**

Ю.Ю. Гладких, А.А. Щербина, А.Е. Чалых, Р.Р. Хасбиуллин

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии  
и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН*

### **Введение**

Одним из наиболее эффективных способов модификации полимерных материалов является радиационное облучение. С его помощью удается создавать пространственно-сшитые структуры, регулировать молекулярно-массовые характеристики, осуществлять привитую полимеризацию, формировать пористые структуры и т.п. Результаты этих исследований обобщены в ряде обзоров и монографий [1, 2].

В настоящее время основная масса исследований в области радиационно-химических технологий выполнена на полиолефинах. Существенно меньшее внимание уделено сополимерам полиэтилена, в частности, сополимерам этилена и винилацетата.

Именно этой проблеме – исследованию влияния радиационного облучения на структуру и свойства СЭВА и посвящена настоящая работа. Наш интерес к этой проблеме связан не только со стремлением понять механизм структурно-химических превращений, происходящих в сополимерах при облучении, но и оценить возможность использования облучения для регулирования адгезионных свойства адгезивов на основе СЭВА.

### **Экспериментальная часть**

Объектами исследования служили статистические сополимеры СЭВА, содержащие различное количество мономерных звеньев винилацетата (ВА) от 7 до 40% масс. (табл. 1). Пленки сополимеров толщиной 150-180 мкм готовили горячим прессованием при температурах выше  $T_{пл}$  на 20 °С и давлении 5МПа. Образцы были подвергнуты радиационной обработке быстрыми электронами с ускоряющим напряжением 2 МэВ. Доза облучения изменялась от 2,5 до 25 Мрад.

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант номер 08-03-00245.

Таблица 1

## Характеристики объектов исследования

Марка СЭВА	Обозначение	Содержание ВА, % масс.	ПТР, г/10 мин при 125°C	Степень кристал., %	T <sub>пл.</sub> , °C
11104-030*	СЭВА-7	5,0/7,0	~5	25,5	99,4
11306-075*	СЭВА-14	13,9/14,0	5	16,6	94,5
2830АС**	СЭВА-28	28,5/29,1	28	3-4	59,6
4030АС**	СЭВА-40	38,1/41,0	48	~3	40,9

\* - производство ОАО «Сэвилен», Россия

\*\* - производство AT Plastic, Inc USA

Термические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch 204 F1 Phoenix в интервале температур от –100 до 150 °C при скорости нагревания 10 К/мин.

Прочностные и деформационные характеристики СЭВА измеряли методом одноосного растяжения на разрывной машине Instron Tensile Tester 1121. Скорость деформирования составляла 10 мм/мин. Кинетику самопроизвольной усадки образца после разрушения оценивали вдоль направления оси растяжения при помощи масштабной линейки.

Рентгеноструктурные исследования проводили на приборе SAXess-mc<sup>2</sup> в диапазоне углов от 0 до 40°. Было использовано Cu-излучение с длиной волны 1,542 Å.

### Результаты и их обсуждение

*Термохимические исследования.* На рис. 1 представлены типичные ДСК-термограммы для образцов СЭВА, облученных в интервале доз от 2,5 до 25 Мрад. Можно видеть, что в области температур 233÷243К наблюдается скачок теплоемкости, величина которого  $\Delta C_p = 0,099 \div 0,123$  Дж/г·град для СЭВА-7 и СЭВА-14 и  $\Delta C_p = 0,234 \div 0,311$  Дж/г·град для СЭВА-28. Эта область характеризует кооперативный переход стеклования сополимеров (т.н. II релаксационный переход) [3]. Для всех сополимеров с увеличением дозы облучения параметры этой ступеньки изменяются незначительно, однако область перехода расширяется.

Температура стеклования сополимеров закономерно увеличивается по мере увеличения дозы облучения (табл. 2). Это означает, что в аморфной фазе сополимеров под влиянием облучения формируется сетка химических связей. Используя эмпирическое соотношение (1),

$$T_C - T_0 \cong \frac{k}{M_C}, \quad (1)$$

где T<sub>0</sub> и T<sub>C</sub> – температуры стеклования образца до и после сшивания соответственно [4]; мы оценили молекулярную массу между узлами

сетки зацеплений  $M_c$ . Показано, что для исследованных образцов  $M_c$  изменяется в интервале от 4 до 20 kDa, то есть в аморфной фазе СЭВА формируется достаточно рыхлая сетка. Наименее плотная сетка образуется в СЭВА-28, где доля кристаллической фазы не превышает 6-7%.

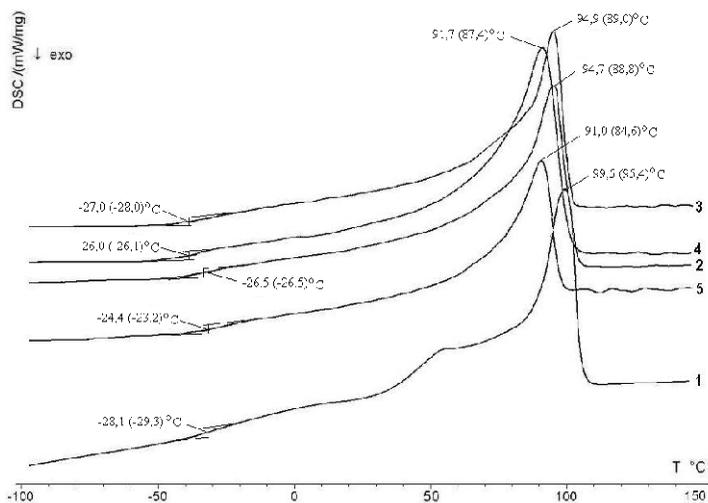


Рис. 1. Кривые ДСК сополимеров этилена и винилацетата СЭВА-7 (СЭВА-14). Дозы облучения: 1 – необлученный, 2 – 2,5; 3 – 5; 4 – 10 и 5 – 25 Мрад

Таблица 2

**Температура стеклования сополимеров этилена и винилацетата в зависимости от дозы облучения**

Образец	Доза облучения, Мрад				
	0	2,5	5	10	25
СЭВА-7	-28	-27	-27	-26	-24
СЭВА-14	-31	-27	-28	-26	-21
СЭВА-28	-30	-30	-29	-28	-27

Область температур от 323 до 373 К связана с плавлением кристаллической фазы СЭВА. Термограмма в этой области температур имеет ярко выраженный ассиметричный характер, связанный с последовательным плавлением кристаллов с различными размерами и дефектами. Следует отметить, что при температуре  $\sim 323$  К для исходных сополимеров СЭВА-7 и СЭВА-14 наблюдается ступенька, связанная с предплавлением, вызванное размораживанием сегментального движения слабоизогнутых нерегулярных складок цепей, сосредоточенных вблизи поверхности кристаллитов [3]. Форма пика плавления зависит от состава сополимера. С увеличением содержания в макромолекулах звеньев ви-

нилацетата до 28% образуются триплетные пики плавления, расположенные в области более низких температур.

Облучение образцов, приводит к необратимым изменениям кристаллической структуры сополимеров. Во-первых, наблюдается вырождение ступеньки предплавления для СЭВА-7 и СЭВА-14 и триплетных пиков для СЭВА-28. Во-вторых, происходит уширение пиков плавления и смещение конечной температуры плавления кристаллитов в область низких температур. В-третьих, температура плавления сополимеров уменьшается по мере увеличения дозы облучения (табл. 3)

Таблица 3

Температура плавления сополимеров этилена и винилацетата в зависимости от дозы облучения

Образец	Доза облучения, Мрад				
	0	2,5	5	10	25
СЭВА-7	99,4	94,7	94,9	91,7	91
СЭВА-14	95,4	88,8	89	87,4	84,6
СЭВА-28*	72,3	65,7	66,2	66,7	66,1

\*) по максимальному пику плавления

Если воспользоваться для обработки результатов уравнением Манделкерна:

$$\frac{T_{пл}^0 - T_{пл}}{T_{пл}^0} = \frac{2\sigma\rho}{L\Delta h}, \quad (2)$$

где  $\sigma$  – поверхностная энергия,  $\rho$  – плотность кристаллитов,  $L$  – их продольный размер,  $\Delta h$  – теплота плавления монокристалла ПЭ в Дж/г, то можно предполагать, что изменения температуры плавления связано с уменьшением размера  $L$  кристаллитов. Дополнительная информация о средних размерах кристаллитов приведена ниже.

Таким образом, согласно данным термического анализа в аморфной фазе СЭВА формируется сетка химических связей и происходит частичное разрушение кристаллитов. Вероятно, один процесс инициирует другой.

*Рентгеноструктурный анализ.* Типичные дифракционные кривые СЭВА-7 и СЭВА-28 в области больших углов приведены на рис. 2 и 3. Видно, что в интервале углов рассеяния  $4 - 40^\circ$  имеются два кристаллических максимума  $2\theta = 20,8^\circ$  и  $2\theta = 23,7^\circ$ , максимум аморфного гало лежит при  $2\theta = 18,8^\circ$ . Анализ дифракционных картин показал, во-первых, при облучении положение дифракционных пиков не меняется. Во-вторых, что степени кристалличности сополимеров – оцененные по разложению площадей под дифракционными кривыми сополимеров на аморфную и кристаллическую части и расчету по методу Германса –

Вайдингера – не меняются по мере увеличения дозы облучения (рис. 4). Наконец, средние размеры кристаллитов, рассчитанные по уширению кристаллического пика по методу Шеррера, также не меняются в исследованном диапазоне доз облучения (рис. 5).

Таким образом, по данным рентгеноструктурного анализа можно утверждать, что конформационное состояние фрагментов цепей полиэтилена, участвующих в формировании кристаллической фазы СЭВА мало меняется при радиационном облучении в диапазоне доз от 2 до 25 Мрад. Это позволяет нам предполагать, что основные эффекты воздействия облучения связаны с формированием сетки химических связей в аморфной фазе сополимеров.

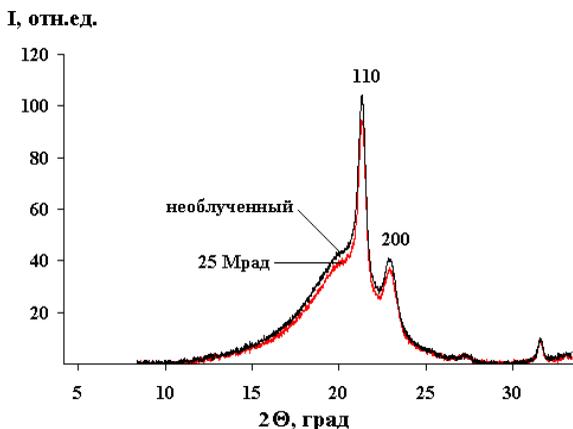


Рис. 2. Дифракционная кривая СЭВА-7 до и после облучения

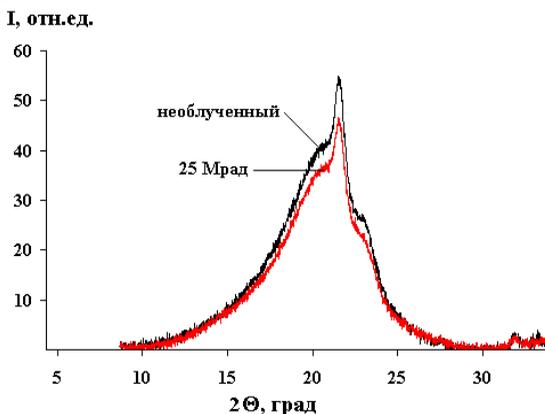


Рис. 3. Дифракционная кривая СЭВА 28 до и после облучения

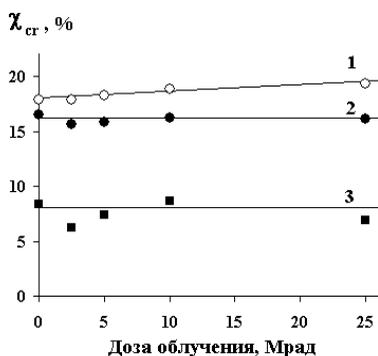


Рис. 4. Зависимости степени кристалличности различных СЭВА от дозы облучения. 1 – СЭВА-7; 2 – СЭВА-14; 3 – СЭВА-28

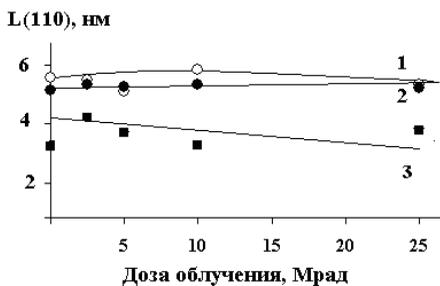


Рис. 5. Зависимость средних размеров кристаллитов для различных СЭВА от дозы облучения. 1 – СЭВА-7; 2 – СЭВА-14; 3 – СЭВА-28

Полученные результаты не противоречат данным дифференциальной сканирующей калориметрии. Так, воспользовавшись методикой разложения термограмм ДСК в области плавления кристаллитов СЭВА, описанной в работе [5], мы показали, что если до облучения в упорядоченную фазу СЭВА-7 входило пять фракций кристаллитов, размер которых изменялся от 2,7 до 5,4 нм, то после облучения дозой 25 Мрад в упорядоченную фазу сополимера входили только четыре фракции кристаллитов, а их размеры варьировались в интервале от 2,7 до 4,8 нм. Заметим, что по порядку величин эти значения размеров кристаллитов близки к данным рентгеноструктурного анализа (рис. 5).

Представленные выше результаты касаются наноразмерного уровня превращений, которые происходят в частично кристаллических полимерах под влиянием радиационного облучения. Ниже мы рассмотрим влияние этого структурного уровня на макроскопические свойства материала.

*Деформационно – прочностные измерения.* Полученные в ходе испытаний диаграммы деформирования ( $\sigma$ – $\varepsilon$ ) СЭВА, необлученного и после облучения дозой 5 Мрад, представлены на рис. 6. Штрихпунктирной линией показана траектория восстановления размеров образцов вдоль оси растяжения после их разрушения до достижения значения равновесной остаточной деформации.

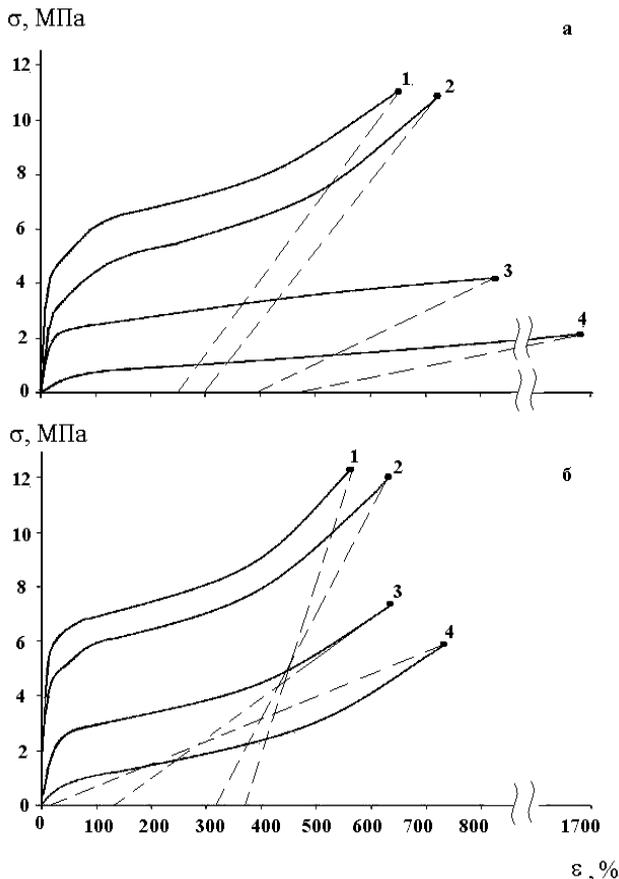


Рис. 6. Кривые напряжение – деформация для сополимеров различного состава, полученные до (а) и после облучения дозой 5 Мрад (б). 1 – СЭВА-7, 2 – СЭВА-14, 3 – СЭВА-28, 4 – СЭВА-40

Можно видеть (рис. 6а), что с увеличением содержания звеньев ВА в составе сополимера снижаются предел текучести, начальный модуль упругости и предел прочности. При этом деформация при разрушении возрастает с 650 до 1700% (рис. 7в). Изменение остаточной деформации с составом сополимера можно аппроксимировать двумя линейными участками, один из которых характеризует аморфный СЭВА, а другой – кристаллический. Для последних (СЭВА-7 и 14) остаточная деформация имеет достаточно высокие значения, что связано с необратимыми ориентационными перестройками кристаллической фазы.

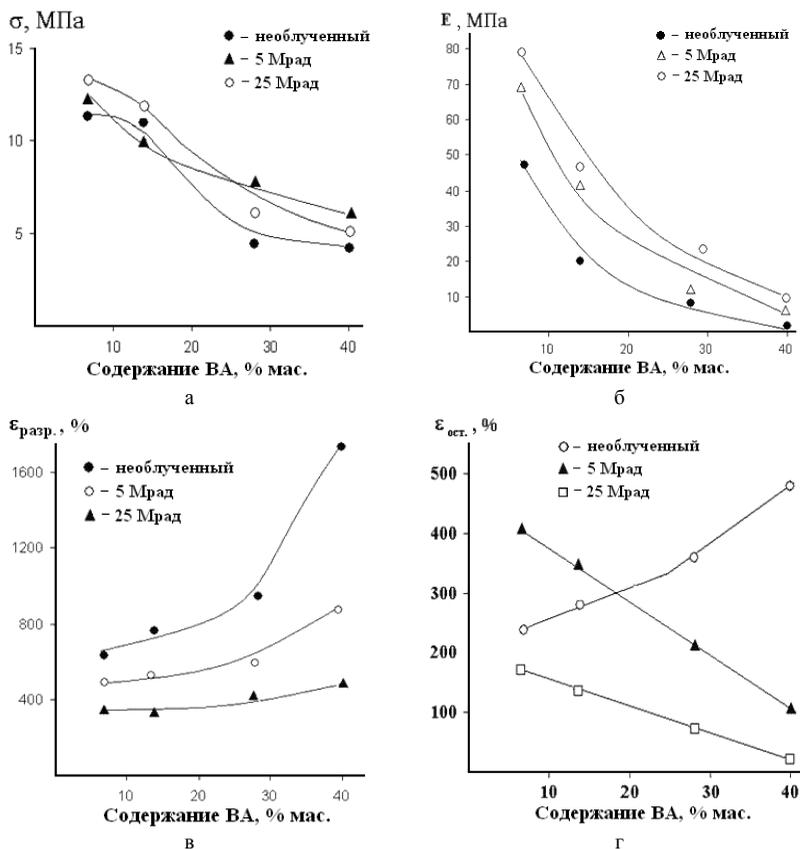


Рис. 7. Влияние дозы облучения на концентрационные зависимости предела прочности (а), начального модуля (б), деформации при разрушении (в) и остаточной деформации (г) сополимеров

При облучении (рис. 6б) деформационные кривые для всех СЭВА претерпевают существенные изменения: увеличиваются значения предела прочности и начального модуля (рис. 7а и 7б), снижается относительное удлинение при разрыве для всех сополимеров (рис. 7в). Образование пространственной сетки в аморфной фазе кристаллических полимеров приводит к существенному снижению остаточной деформации (рис. 7г). Наблюдается инверсия значений  $\epsilon_{\text{ост}}$  по сравнению с необлученными СЭВА. Минимальное значение  $\epsilon_{\text{ост}}$  для СЭВА-28 и СЭВА-40, максимальное – для СЭВА-14 и СЭВА-7. Интересно отметить, что остаточная деформация на кристаллических облученных сополимерах имеет достаточно высокие значения, что лишний раз указывает на незначительные изменения упорядоченной фазы и их активном участии в процессах ориентации при деформировании образцов.

Воспользовавшись методикой расчета сетки пространственных связей принятой в физике эластомеров [6] мы оценили значения молекулярной массы между узлами пространственной сетки. Расчеты показали, что  $M_c$  изменяется в пределах от 1 до 5 kDa. Причина такого расхождения с данными ДСК связана с тем, что в механические характеристики вклад вносит не только возникновение новых химических узлов, но и сетка зацеплений, образованная макромолекулами и кристаллитами.

Таким образом, облучение быстрыми электронами до доз 25 Мрад приводит к физико-механическим и физико-химическим изменениям в сополимерах этилена и винилацетата, главным образом, за счет образования сетчатой структуры в аморфной фазе образцов.

#### Литература

1. Чарлзби, А. Ядерные излучения и полимеры / А.Чарлзби. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962.- 522 с.
2. Пикаев, А.К. Современная радиационная химия / А.К. Пикаев. – М.: Наука, 1986. – 360 с.
3. Берштейн, В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В.А. Берштейн, В.М. Егоров. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
4. Нильсен, Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Л.Нильсен / Пер. с англ. – М.: Химия, 1978. – 312с.
5. Хасбиуллин Р.Р., Герасимов В.К., Чалых А.Е.// Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей. – Вып. 15, Ч. 2. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2008. – С.274-278.
6. Гуль, В.Е. Структура и механические свойства полимеров / В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев. – М.: Изд. Лабиринт, 1994. – 367с.

УДК 536.7: 539.7

## ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИФТОРАЛКОКСИФОСФАЗЕННЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ<sup>1</sup>

Е.М. Чайка\*, Н.П. Бессонова\*\*, Д.Р. Тур\*, В.С. Папков\*

\*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова  
Российской академии наук, [echaika@rambler.ru](mailto:echaika@rambler.ru)

\*\* Физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия

Сополимеры (СП) полибистрифторэтоксифосфазена (ПТФЭФ), содержащие 5 и 10 мол. % додекафторгептокси (ДФГФ) групп у атома фосфора (СП-5, СП-10), являются частично кристаллическими, а после плавления образуют мезофазу колончатого типа. Макромолекулы этих сополимеров состоят из бис-трифторэтоксифосфазеновых блоков и сополимерных аморфных фрагментов, содержащих трифторэтокси- и ДФГФ-группы у атома фосфора. Введение в молекулу ПТФЭФ ОС<sub>7</sub>F<sub>12</sub>N<sub>3</sub>-групп приводит к уменьшению степени кристалличности в результате уменьшения длины кристаллизующихся последовательностей и как следствие к понижению их  $T_{пл}$  и  $T_{из}$ . Зависимость этих температур от содержания фторированных групп ОС<sub>7</sub>F<sub>12</sub>N<sub>3</sub> представлена на рис. 1. СП проявляют свойства термоэластопластов, в которых роль «твердых» блоков выполняют кристаллизующиеся и мезоморфные домены [1], а эластичных «мягких» некристаллизующиеся сополимерные участки.

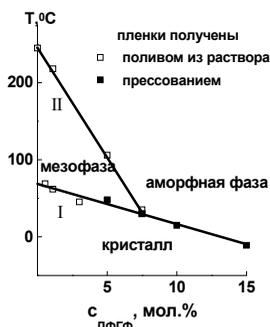


Рис. 1. Зависимость температур фазовых переходов от содержания ДФГФ групп

Обнаруженной нами специфической чертой этих сополимеров является очень сильное влияние способа изготовления образцов на их механические свойства. Полученные прессованием переосажденных сополимеров образцы имеют в отличие от полученных поливом плёнок существенно больший начальный модуль упругости, а способность к ориентационной вытяжки у них отсутствует или проявляется в существенно меньшей степени. Наиболее ярко это проявляется при относительно высокой степени кристалличности и больших размерах кристаллитов. На рис. 2

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №09-03-00650-а).

сопоставлены кривые растяжения прессованного и полученного поливом из раствора сополимера с 5 мол. % ДФГФ групп при 18 °С. Поскольку температуры (см. рис. 1) и теплоты фазовых переходов, а также данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о близости степеней кристалличности и размеров кристаллитов, столь существенные отличия по механическим свойствам следует отнести к их различной морфологии. К сожалению, исследование морфологии образцов обоих типов методом сканирующей электронной микроскопии не дало возможность однозначно выявить существенных различий между ними. Анализ микрофотографий позволяет заключить что, по крайней мере, в пленках, полученных из раствора присутствуют ламелярные кристаллические образования. Не исключено, что в прессованной пленке форма наблюдаемых кристаллических доменов несет на себе отпечаток морфологии переосажденного образца.

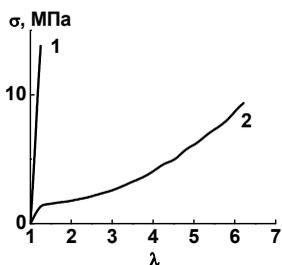


Рис. 2. Зависимость условного напряжения в образцах от деформации для СП-5 полученных 1-прессованием и 2-поливом из раствора при 18 °С

В связи с тем, что прямые методы исследования морфологии этих сополимеров не позволили выявить различий, которые оказывают столь существенное влияние на их свойства, нами методом деформационной калориметрии [2] исследованы энергетические параметры одноосного растяжения неориентированных и предварительно ориентированных образцов ПТФЭФ и СП. Эти результаты позволяют получить представление о термодинамике деформации этих полимеров и косвенно судить об их морфологии. Они также важны для понимания механизма деформирования полимеров.

Кривые растяжения всех полученных поливом пленок сополимеров ниже  $T_{пл}$  подобны кривым растяжения частично кристаллических полимеров с невысокой степенью кристалличности. На рис. 3 приведены кривые растяжения при комнатной температуре ПТФЭФ и фосфазеновых сополимеров (выше температур стеклования, которые для всех исследованных фосфазеновых сополимеров, согласно данным термомеханического анализа, практически одинаковы и близки к  $T_c$  ПТФЭФ -66 °С), отличающихся количеством ДФГФ групп и соответственно фазовым состоянием. С уменьшением степени кристалличности, предел вынужденной высокоэластичности значительно уменьшается. Вклад

обратимой деформации в разрывную для СП-5 и СП-7.5 очень высок, а после предварительного растяжения они ведут себя как эластомеры.

Характер изменения термодинамических параметров при растяжении гомополимерного ПТФЭФ во многом подобен тому, который наблюдается при одноосной холодной вытяжке кристаллических органических полимеров (в частности ПЭ, ПП и ПЭТФ). Основная работа затрачивается на соответствующую реорганизацию кристаллической морфологии, и эта часть работы рассеивается в виде тепла. Однако некоторая часть работы идёт на частичное разупорядочение кристаллической фазы ( $Q/W=0,9$ ).

Растяжение ориентированных плёнок ПТФЭФ, морфология которых аналогична морфологии ориентированных кристаллических полимеров, сопровождается выделением тепла вследствие уменьшения энтропии системы, обусловленного как растяжением проходящих участков макромолекул в аморфных областях, так и соответствующим изменением колебательного спектра в аморфных и кристаллических областях с отрицательным коэффициентом теплового расширения вдоль оси ориентации.

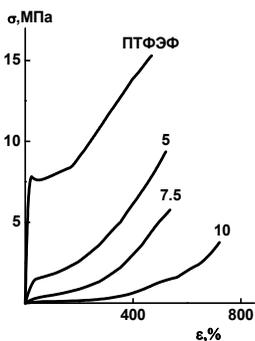


Рис. 3. Зависимость условного напряжения в образце от деформации для ПТФЭФ и СП с различным содержанием ДФГФ групп (указано в мол. % рядом с кривыми) при 18 °С

областями могут быть дефектные кристаллиты ПТФЭФ с включенными в них ДФГФ группами и/или частично упорядоченные аморфные домены из сополимерных участков макромолекул.

В прессованной плёнке, по-видимому, сохраняется в значительной степени морфология переосаждённых сополимеров. При кристаллиза-

Растяжение пленки СП-5, полученной поливом из раствора, сопровождается большим относительно затраченной работы эндотермическим эффектом до степеней растяжения  $\sim 2$ . Формально рассчитанная по данным деформационной калориметрии величина коэффициента теплового расширения  $\beta$  для начального участка растяжения имеет очень большое значение, равное  $2.2 \times 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ , что можно объяснить наличием в неориентированной пленке частично упорядоченных областей, разрушение которых происходит даже при небольших напряжениях. Такими упорядоченными

ции в процессе пересадения возникает менее равновесная морфология, чем при медленном испарении растворителя, и структура аморфных областей отличается достаточно большим количеством натянутых проходных цепей между кристаллитами и большим количеством зацеплений между выходящими из кристаллитов петлями сложенных макромолекул. Отметим, что ранее различным количеством таких зацеплений объясняли различие в ориентационной вытяжке образцов ПЭ, закристаллизованных при медленном и быстром охлаждении [3].

Другим возможным фактором, обуславливающим наблюдаемое различие в механических свойствах двух типов пленок может быть различная морфология кристаллов: кристаллиты из сложенных цепей, как более равновесная морфология, возникающая при медленном испарении растворителя, и образование при осаждении кристаллитов типа бахромчатой мицеллы с натянутыми проходными участками макромолекул в аморфных прослойках.

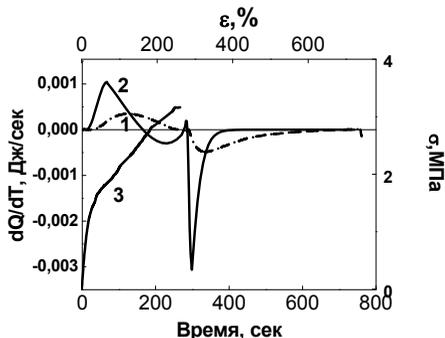


Рис. 4. Экспериментальные 1 и истинные 2 кривые теплового потока при деформации и СП-5 полученного из раствора сопоставлены с кривыми растяжения 3.  $m_{\text{образца}}=0.0273$  г

за). В случае прессованных пленок, сохраняющих в значительной степени морфологию пересаденного сополимера, такая ситуация реализуется, по-видимому, при образовании кристаллитов типа бахромчатой мицеллы. Переход от кристаллитов типа бахромчатой мицеллы к более равновесным кристаллитам со сложенными цепями происходит после растворения полимера, с последующим медленным испарением растворителя или после нагревания сополимера выше температуры изотропизации ПТФЭТ. Последнее следует из данных по влиянию отжига на ме-

Прессованные пленки СП-5 имеют значение  $\beta=2.5 \times 10^{-4}$  град<sup>-1</sup>. Это значение близко к величине  $\beta$  на начальных участках растяжения ПТФЭФ, равной  $2.2 \times 10^{-4}$  град<sup>-1</sup>. Такой порядок величины  $\beta$  наблюдается у кристаллических полимеров со средней степенью кристалличности, морфологию которых можно описать моделью, согласно которой соседние кристаллиты связаны большим количеством проходных цепей (аморфная фаза).

ханические свойства этих пленок (рис. 6 кривая 3). Отжиг пленки СП-5 при  $T > T_{из}$  ПТФЭФ, сопровождается переходом к более равновесной морфологии, характерной для пленки полученной поливом и приближает кривую ее растяжения к кривой растяжения пленки, полученной из раствора. Наблюдаемый эффект можно связать с тем, что отжиг способствует реорганизации и совершенствованию кристаллитов и приводит к более регулярным петлям и меньшему числу зацеплений.

Морфология ориентированных плёнок достаточно сложна. Характер тепловыделения/поглощения при их растяжении и сокращении многоступенчатый, что указывает на то, что они содержат участки с различной степенью упорядоченности, чередующиеся вдоль оси ориентации.

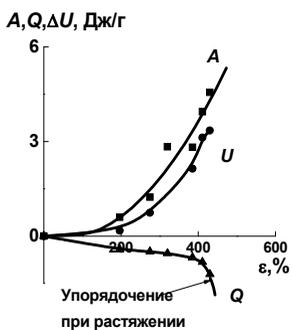


Рис. 5. Термодинамические параметры деформации СП-10

Пленка СП-10 при  $18^\circ\text{C}$  перед растяжением содержит небольшое количество кристаллической фазы. На начальном этапе растяжения (рис. 3) она ведет себя как слабо сшитый эластомер. Согласно данным деформационной калориметрии, термодинамика растяжения пленок этого сополимера подобна термодинамике растяжения полимерных сеток. Их растяжение сопровождается выделением, а сокращение, соответственно - поглощением тепла. При небольших и средних степенях растяжения происходит увеличение внутренней энергии (рис. 5).

Это указывает на то, что вытянутая конформация сополимерных участков макромолекул, скорее всего, энергетически менее выгодна.

При деформации выше 400% наблюдается резкое увеличение напряжения и теплового потока. Это связано с процессами упорядочения - образованием мезофазы и кристаллизацией аморфных ПТФЭФ последовательностей небольшой протяженности. Процесс кристаллизации отчетливо регистрируется рентгенографически. При разгрузке пленка СП-10 практически полностью сокращается и дает изотропную рентгенограмму.

Для описания кристаллических блок-сополимеров этого типа (в частности ПП, сополимеров этилена и  $\alpha$ -олефинов и др.) в последнее время используют модель «связей проскальзывания» (slip-link) разработанную Эдвардсом для полимерных сеток, в которых дополнительными

узлами являются виртуальные зацепления между макромолекулами, скользящие вдоль цепи при растяжении [4].

Мы попытались проанализировать механическое поведение сополимеров в рамках этой модели [4]. Были оценены вклады в растягивающее усилие постоянных узлов и скользящих зацеплений. На рис. 6 сопоставлены расчетные и экспериментальные кривые. Согласно расчетам числа этих узлов и зацеплений в плёнках полученных из раствора присутствуют связи скольжения, но их вклад в величину напряжения -  $f_s$  существенно меньше вклада, от постоянных связей -  $f_c$ .

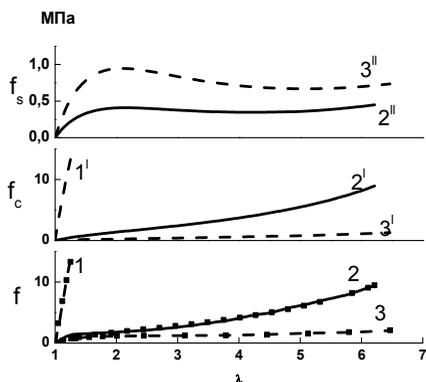


Рис. 6. Зависимость условного напряжения в образце от деформации и вклады  $f_c$  (кривые 1', 2', 3') и  $f_s$  (кривые 1'', 2'', 3'') для СП-5 при 18 °С полученных 1-прессованием; 2-поливом из раствора; 3-отжигом прессованного образца при 240 °С ( $f_c+f_s$  обозначена символами !)

прессованных плёнок число постоянных связей ( $N_c$ ) значительно выше, и в сравнении с ним количество скользящих узлов ( $N_s$ ) пренебрежимо мало. Отжиг прессованной пленки приводит к уменьшению числа постоянных связей ( $N_c$ ) на 2 порядка и появлению в количестве большем, чем в пленках, полученных из раствора скользящих узлов ( $N_s$ ).

Кривые растяжения сополимера с 10 % ДФГФ групп в температурном диапазоне от -25 до 18 °С

модель «slip-link» позволяет описать без использования вклада связей скольжения.

#### Литература

1. Papkov V.S., Chaika E.M., Dubovik I.I. et al. // Polymer Science, 1997. - А 39. – P. 1343.
2. Godovsky, Yu.K. Thermophysical properties of polymers / Yu.K. Godovsky. - Springer-Verlag, 1992.
3. Porter, R.S. Uniaxial Extension and Order Development in Flexible Chain Polymers. / R.S.Porter, Li-Hui Wang // J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.. - 1995. - V. C35, № 1. - P. 63-115.
4. Edwards S.F., Vilgis Th. // Polymer. - 1986. - 27. - P. 483.

УДК 541.64:544.169:544.23.022

## ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПРИВИТЫМИ ОЛИГОЭТИЛЕНОКСИДНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ: ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ<sup>1</sup>

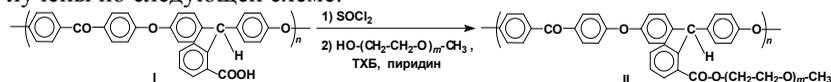
М.И. Бузин, Г.Г. Никифорова, В.Г. Васильев, А.А. Корлюков,  
А.Н. Рябев, С.Н. Салазкин, В.С. Папков

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
РАН, Москва*

Полиариленэфиркетоны (ПАЭК), известные с 60-х годов прошлого века, являясь перспективным классом полимеров, которые находят широкое применение в различных областях техники. Модификация ПАЭК гидрофильными фрагментами, в частности олигоэтиленоксидом (ОЭО) представляется весьма перспективной в аспекте расширения возможностей получения на их основе новых полимерных материалов со специфическими свойствами.

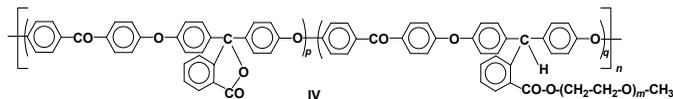
Нами исследованы гребнеобразные ПАЭК с основной цепью гомо- и сополимерной структуры и с различным содержанием боковых звеньев ОЭО. Синтез гребнеобразных ПАЭК описан в [1], структурные формулы приведены ниже, а молекулярно-массовые характеристики, определенные метом светорассеяния, в табл. 1.

Гребнеобразные ПАЭК с гомополимерной основной цепью были получены по следующей схеме:



где  $m \sim a) 12, б) 16, в) 24, г) 45, д) 113$ .

Синтез гребнеобразных со-ПАЭК следующего строения:



где:  $p/q = 0.9/0.1; m \sim a) 45, б) 113$ .

был осуществлен по аналогичной схеме, исходя из соответствующего карбоксилсодержащего сополимера III.

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00746 и №07-03-00121).

Таблица 1

**ММ характеристики гребнеобразных ПАЭК**

ПАЭК	m/M <sub>n</sub> ОЭО	$\eta_{sp}$ (CHCl <sub>3</sub> ), дл/г	ММ×10 <sup>-3</sup> (CHCl <sub>3</sub> )
IIa	12/550	0.64	81.3 *
IIб	16/750	0.56	69 *
IIв	24/1100	1.98	-
IIг	46/2000	0.59	-
IIд	113/5000	0.76	451
IVa	46/2000	0.67	98
IVб	113/5000	0.69	100

(\*) в ТГФ.

Исследование термического поведения гребнеобразных ПАЭК методом ДСК показало, что сополимеры IIa и IIб, содержащие короткие ОЭО боковые фрагменты, аморфны, а их  $T_{ст} = 25$  и  $10$  °С, соответственно. При увеличении величины ММ ОЭО заместителей до 1100, сополимер II-в способен частично кристаллизоваться (степень кристалличности ( $\alpha$ ) согласно данным РСА – 9%).  $T_{ст}$  такого сополимера существенно ниже и равна  $-40$  °С. При увеличении ММ<sub>ОЭО</sub> до 2000 и 5000 степень кристалличности гребнеобразных ПАЭК возрастает и достигает 70%. Вследствие высокой склонности ОЭО к кристаллизации температуру стеклования для сополимеров IIг и IIд определить не удалось даже после их закалки в жидком N<sub>2</sub>.

Таблица 2

**Термические характеристики ПАЭК**

ПАЭК	M <sub>n</sub> ОЭО	ОЭО %,мас.	T <sub>ст</sub> , °С	T <sub>пл</sub> , °С	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г***	$\alpha$ , %	T <sub>д</sub> <sup>5%</sup> , °С *	
							аргон	воздух
I	–	–	215	–	–	–	400	410
IIa	550	52	25	–	–	–	350	348
IIб	750	60	15	–	–	–	340	346
IIв	1100	68	-43	36	12	9	348	325
IIг	2000	80	–	55	183	70	333	240
IIд	5000	92	–	64	185	70	340	265
III	–	–	225	–	–	–	468	470
IVa***	2000	29	65	–	–	–	352/351	226/295
IVб	5000	52	-40	63	148	60	352	358

(\*) Температура начала разложения, соответствующая 5% потери массы; (\*\*) в расчете на содержание ОЭО; (\*\*\*) T<sub>д</sub><sup>5%</sup> = пленка из раствора/пленка прессованная при T=100 °С.

Для со-ПАЭК IVa и IVб закономерности термического поведения близки к наблюдавшимся для гребнеобразных ПАЭК с гомополимерной основной цепью. Сополимер IVa аморфен, несмотря на то, что в его структуре содержатся достаточно длинные ОЭО боковые группы (ММ=2000), однако их массовое содержание в сополимере мало –

29 % мас., его  $T_{ст} = 65$  °С. Со-ПАЭК IVб с  $MM_{OЭО} = 5000$ , достаточно хорошо кристаллизуется при переосаждении из раствора ( $\alpha=60\%$ ), однако после охлаждения в условиях ДСК эксперимента со скоростью 20 °С/мин переохлаждается и стеклует. На его ДСК термограмме при повторном нагревании последовательно проявляются скачок теплоемкости, связанный с расстекловыванием аморфной фазы при  $-40$  °С, экзотермический эффект, отвечающий холодной кристаллизации и эндотермический пик (плавление кристаллической фазы ОЭО).

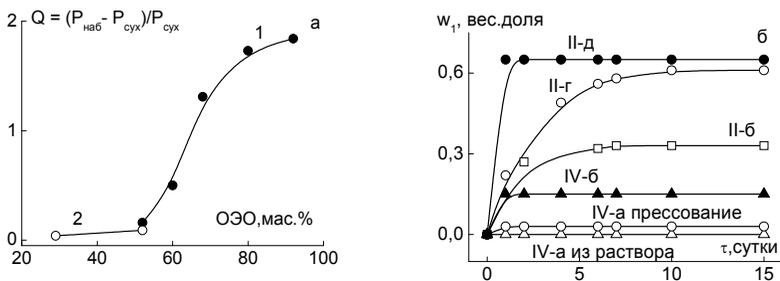


Рис. 1. Зависимость степени набухания гребнеобразных ПАЭК Па-д (1) и IVа,б (2) от содержания ОЭО (а) и кинетические кривые набухания для ряда сополимеров (б)

Гребнеобразные ПАЭК набухают в водной среде. Зависимость степени набухания ( $Q$ ) от содержания ОЭО заместителей и кинетические кривые набухания для сополимеров приведены на рис. 1. Видно, что степень набухания для привитых ПАЭК с основной цепью различного строения описывается общей, S-образной кривой (рис. 1а). Предельная степень набухания зависит от структуры ПАЭК и, соответственно, от содержания ОЭО. Со-ПАЭК IVа набухает ограничено и его способность к набуханию зависит от предыстории получения образца (рис. 1б), тогда как, сополимер IVб набухает при любой предыстории. Подобное различие может быть связано с влиянием условий получения образца на формирование различной морфологии, препятствующей или способствующей транспорту воды к гидрофильным макромолекулам ОЭО.

Термическая стойкость в атмосфере аргона для всех гребнеобразных ПАЭК и со-ПАЭК близка к таковой ОЭО ( $T_{д}^{5\%} = 360$  °С, табл. 2). Разница в термическом поведении привитых ПАЭК проявляется при термоокислительной деструкции на воздухе. Для сополимеров Па-д зависимость температуры начала разложения от содержания ОЭО линейна (рис. 2).  $T_{д}^{5\%}$  тем ниже, чем выше содержание ОЭО. Для привитых сополимеров IVа,б наблюдается иная зависимость,  $T_{д}^{5\%}$  для со-ПАЭК IVб выше, чем IVа (см. табл. 2). Кроме того, оказалось, что как и способность к набуханию сополимера IVа температура начала разложения за-

висит от предыстории получения образца (рис. 3, табл. 2), тогда как термоокислительная стойкость сополимера IVб не зависит от условий его получения. Отметим, что термоокислительная деструкция смеси, состава аналогичного составу со-ПАЭК IVб, полученной смешением при 140 °С ОЭО с ММ=5000 и сополимера III, протекает при низких температурах, как в случае сополимера IVа, полученного из раствора (рис.3). Согласно данным ДСК в со-ПАЭК IVб, ОЭО при комнатной температуре выделяется в отдельную кристаллическую фазу с  $T_{пл}=63$  °С. При температурах выше  $T_{пл}$  формируется аморфная фаза, в которой боковые цепи ОЭО, очевидно, экранируются термостойкой основной цепью, и  $T_{д}^{5\%}$  становится практически равной, наблюдавшейся при разложении ОЭО в атмосфере аргона (360 °С). Более низкая температура начала разложения аморфного сополимера IVа, вероятно, связана с тем, что макромолекулярные цепи ОЭО расположены близко к поверхности и легко подвержены окислению кислородом воздуха при повышенных температурах и описанного выше «обращения фаз» не происходит. Хотя и наблюдается тенденция к увеличению  $T_{д}^{5\%}$  при получении пленок прессованием.

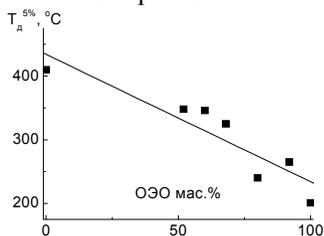


Рис. 2. Зависимость температуры начала разложения на воздухе для ПАЭК III-д от содержания ОЭО

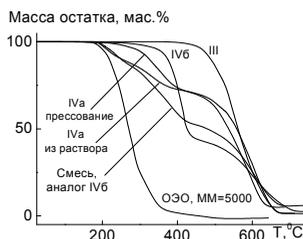


Рис. 3. Кривые ТГА на воздухе для гомо- и со-ПАЭК при скорости нагрева 5°/мин

Из приведенных в статье данных следует, что особенности термического поведения и набухания гребнеобразных ПАЭК определяются как их химическим строением, так и способностью боковых ОЭО групп к самоорганизации, приводящей к различной морфологии пленок этих полимеров при формировании из раствора или расплава.

#### Литература

1. Рябев, А.Н. Синтез полиариленэфиркетонов с боковыми функциональными группами и их химические превращения: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06: защищена 18.06.09 / А.Н. Рябев; ИФЗ РАН. – М., 2009. – 24 с.

УДК 541.1'.128+541.66

**ВЛИЯНИЕ ДИЗАЙНА СПЕЙСЕРА В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ  
СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ  
МЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ СОПОЛИМЕРАХ  
НА ФОРМИРОВАНИЕ ЖК СОСТОЯНИЯ**

А.В. Тальдрик, Н.В. Чижова, Н.Н. Макарова

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,  
Москва*

Известно, что циклолинейные (ЦЛ) метилсилоксановые полимеры и сополимеры способны к самоорганизации в массе с образованием мезоморфного состояния, причем возможно образование различных типов упаковок [1,2]. Кроме того, они способны образовывать моно- и полислои на поверхности раздела фаз [3]. Целью данной работы является синтез и изучение свойств ЦЛ сополимеров с боковыми мезогенными группами различного дизайна.

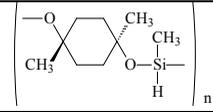
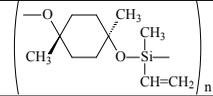
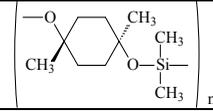
Синтез ЦЛ силоксановых сополимеров (матриц) проводили по методике, описанной ранее [2]. Полученные транс- и цис- изомеры 2,8-дигидроксициклогексасилоксана охарактеризованы спектрами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$ . Реакцией гетерофункциональной конденсации (ГФК) транс- и цис- изомеров 2,8-дигидроксидекаметилциклогексасилоксана с метилвинилдихлорсиланом и метилдихлорсиланом синтезированы циклолинейные сополимеры синдиотактического и изотактического строения с реакционноспособными группами. Молекулярная структура выделенных сополимеров подтверждена методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , ИК, ГПХ. В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР присутствуют сигналы, соответствующие протонам винильной группы и гидрида: 6.1 м.д. ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.23 м.д. (H). В спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  сополимеров **1** и **2** (табл. 1) присутствуют сигналы для фрагментов ( $\delta$ , м.д.): -21.36 (с,  $\text{Me}_2\text{SiO}$  цикл.), -37,19 (с,  $\text{MeHSiO}$ ), -66,14 (с,  $\text{MeSiO}_{1,5}$ ) и -21.64 (с,  $\text{Me}_2\text{SiO}$  цикл.), -35,69 (с,  $\text{MeVinSiO}$ ), -66,71 (с,  $\text{MeSiO}_{1,5}$ ) соответственно. На основании данных  $^{29}\text{Si}$  ЯМР спектров можно сделать вывод, что в результате реакции ГФК образуются стереорегулярные продукты, т.е. не происходит инверсии реакционных центров в циклогексасилоксане. В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения, характерные для  $\text{Si-H}$  ( $2160 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{Si-CH}=\text{CH}_2$  ( $1408 \text{ см}^{-1}$ ) связей.

Методами ДСК, поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) и РСА исследованы фазовое поведение, полимезоморфизм и структур-

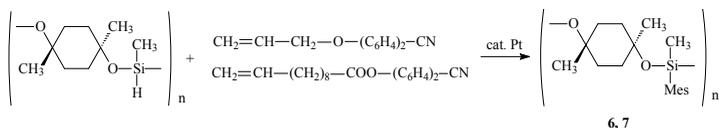
ные характеристики полученных ЦЛ сополимеров (табл. 1). На кривых ДСК матриц присутствуют экзотермические пики с  $\Delta H_{пл} = 8.0\text{--}11.0$  Дж/г. Межцепное расстояние в матрицах  $d_1 = 8.24\text{--}8.48\text{ \AA}$  соответствует 1D типу упаковки макромолекул при 20 °С. Для сравнения приведены температуры фазовых переходов стереорегулярного циклолинейного перметилсилоксана. Из представленных в табл. 1 данных видно, что замена только одной группы приводит к существенному изменению температур фазовых переходов.

Таблица 1

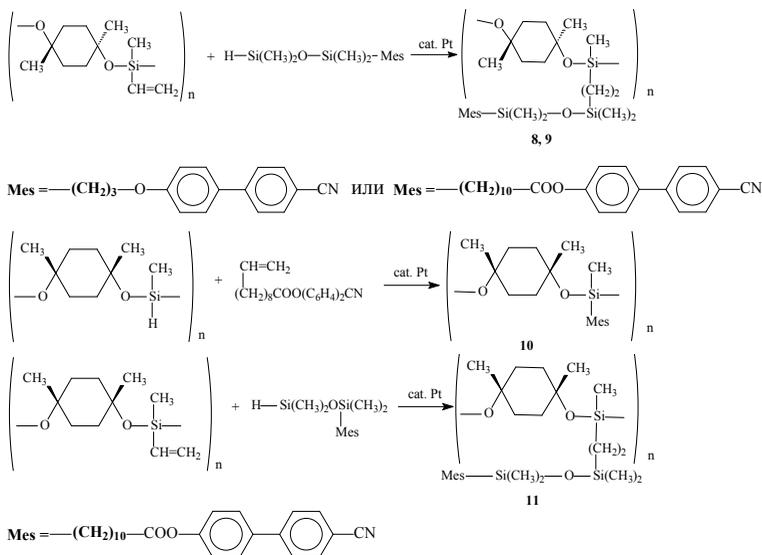
**Фазовые переходы и межцепные расстояния ЦЛ сополимеров с реакционноспособными группами**

№	Сополимер	M <sub>w</sub>	ДСК			d <sub>1</sub> , Å
			T <sub>ст</sub>	T <sub>пл</sub> (ΔH, J/g)	T <sub>n</sub>	
1		6157	-100	80 (11)	>180	8.24
2		4645	-103	-37 (8)	>140	8.48
3		40000	-	7	106	см. [2]

Сополимеры **1**, **2**, а также сополимеры изотактического строения (**4**, **5**) использованы для получения стереорегулярных гребнеобразных перметилсилоксанов с главной циклолинейной полимерной цепью. Реакцией гидросилилирования сополимеров разной тактичности с  $\text{CH}=\text{CH}_2$  и Н реакционноспособными группами с (4'-цианобифеноксипропиленом, (4'-цианобифенил-4-ил)ундец-10-еноатом, (4'-цианобифеноксипропиленом и 4'-цианобифенил-4-ил-11-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксил)пропиленом и 4'-цианобифенил-4-ил-11-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксил)ундеканатом, в присутствии катализатора Карстеда получены гребнеобразные ЦЛ сополимеры **6 – 11**.



Секция 1. Подсекция "Структура и динамика полимерных систем"



Молекулярная структура всех выделенных стереорегулярных сополимеров подтверждена методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , ИК-спектроскопии.

Методами ДСК, поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ) и РСА для стереорегулярных гребнеобразных сополимеров исследованы температуры фазовых переходов, межцепные расстояния и их способность к самоорганизации с образованием ЖК состояния в зависимости от дизайна спейсера в боковых цепях. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Фазовые переходы и межцепные расстояния гребнеобразных ЦД сополимеров**

Сополимер	тактичность	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	ДСК		ПОМ	РСА
		n	T <sub>ст</sub>	T <sub>н</sub>	T <sub>н</sub>	d <sub>1</sub> , Å
6	синдио	3	-42	-	-	широкое гало
8	синдио	3 + Me <sub>2</sub> SiOSiMe <sub>2</sub>	-36	-	-	широкое гало
9	синдио	10 + Me <sub>2</sub> SiOSiMe <sub>2</sub>	-41	-	34	
7	синдио	10	-36	145	~190	8.54
11	изо	10 + Me <sub>2</sub> SiOSiMe <sub>2</sub>	-32	37	40	47.92
10	изо	10	-33	-	~190	8.75

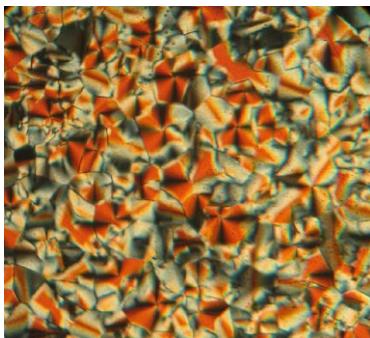


Рис. 1. SmA текстура гребнеобразного сополимера 11 при 36 °С

Из вышеизложенного следует, что введение тетраметилдисилоксанового спейсера резко понижает температуру изотропизации полимеров. В ЦЛ сополимерах с  $-(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CN}$  и  $-(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CN}$  группами наблюдается широкое аморфное гало в области  $2\theta_1 = 9-11^\circ$ , что подтверждает их аморфное состояние в диапазоне температур  $-100 \div +250$  °С. В ЦЛ сополимере (11) с мезогенной группой  $-(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CN}$  на дифрактограмме присутствует узкий рефлекс при  $2\theta_1 = 1,86^\circ$ , соответствующий межцепному расстоянию  $d_1 = 47,92\text{\AA}$  и данные ПОМ показывают SmA текстуру в области от  $-100$  до  $+40$  °С (рис. 1).

Таким образом, введение мезогенной цианобифенильной группы с алифатической развязкой в случае ЦЛ сополимеров не обеспечивает формирование ЖК состояния. Дополнительное увеличение длины спейсера за счет тетраметилдисилоксановой группировки способствует возникновению ЖК состояния, однако тактичность ЦЛ сополимеров также вносит дополнительный вклад.

#### Литература

1. Макарова, Н.Н. Синтез и структура циклолинейных полиорганосилоксанов / Н.Н. Макарова, Ю.К.Годовский, Б.Д.Лаврухин // Высокомолек. соед.; Серия А. - 1995. - Т. 37, №3. - С. 375-393.
2. Structure and phase behavior of a disk-necklace polymer: Cyclolinear polymethylsiloxane / D.V. Anokhin, R.I.Gearba, Yu.K.Godovsky et al.// Polymer. - 2007. - V. 48, №6. - P. 4837-4848.
3. Белоусов, С.И. Самоорганизация полисилоксанов в моно- и полислоевые структуры на границе раздела фаз / С.И. Белоусов, А.И.Бузин, Ю.К.Годовский // Высокомолек. соед.; Серия Б. - 1999. - Т. 41, №10. - С. 1687-1711.

УДК 541

## НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОМОРФНОГО ЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА И ПОЛИСТИРОЛА<sup>1</sup>

В.Г. Попов<sup>\*</sup>, Е.В. Матухина<sup>\*</sup>, И.В. Разумовская<sup>\*</sup>, Г.Г. Никифорова,  
М.И. Бузин, Ю.А. Позднякова, О.И. Щеголихина, В.Г. Васильев

<sup>\*</sup>Московский педагогический государственный университет, Москва

[p.v.g@bk.ru](mailto:p.v.g@bk.ru)

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,  
Москва

Гибридные полимер-неорганические материалы, благодаря своим особым структурным, механическим, оптическим, электрическим и термическим свойствам находят широкое применение в различных технических областях[1].

Органоциclosилоксаны (ЦС), формирующие мезоморфные структуры в широком диапазоне температур от  $-100$  до  $300$  °С [2,3], перспективны для создания новых материалов с заданными структурными и механическими характеристиками. Это обусловлено уникальностью химической структуры ОЦС, а именно нарушенной симметрией “up and down” (рис. 1).

В данной работе впервые получены и охарактеризованы системы на основе смесей полистирола (ПС) и стереорегулярного органоциclosилоксана  $\text{cis-}[\text{PhSi}(\text{O})\text{OSiMe}_3]_4$  (см. рис.1). Циклосилоксан (ЦС), при температуре  $80$  °С претерпевает переход кристалл→мезофаза, которая является 3D мезофазой пластическо-кристаллического типа с температурой изотропизации  $260$  °С [2].

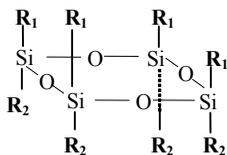


Рис. 1. Нарушенная симметрия “up and down” на примере органоциclosилоксана.  $R_1$ - Ph;  $R_2$  –  $\text{OSiMe}_3$

Смеси полистирола с ЦС получали из раствора в толуоле. Для удаления растворителя образцы выдерживали в термошкафу при температуре  $150$  °С до постоянного веса. Образцы для исследований прессовали

при  $T=140$  °С и  $P=25$  МПа. Исследованы структурные, механические, реологические и теплофизические свойства полученных систем.

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00970).

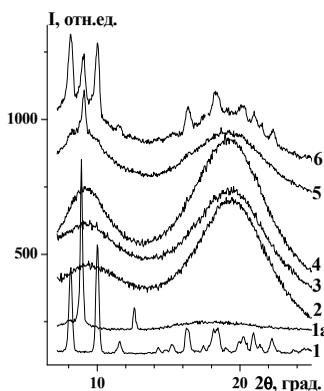


Рис. 2. Дифрактограммы ЦС в кристаллическом (1), мезоморфном (1а) состояниях и ПС (2), а также их смесей ЦС/ПС разного вес. состава: 5/95 (3), 10/90 (4), 25/75 (5) и 33/67 (6)

Дифрактограмма исходного ПС (рис. 2) содержит два аморфных гало с максимумами при  $2\theta=9.4$  и  $19.3^\circ$ , отвечающих за меж- и внутримолекулярное рассеяние, соответственно. Введение ЦС и увеличение его доли в смеси отражается на картине рассеяния: оба максимума смещаются в область малых углов. Наибольшее смещение первого аморфного гало до  $2\theta=8.9^\circ$  имеет место при 25 мас.% содержании ЦС в смеси. То есть максимальное увеличение средних межмолекулярных расстояний при введении ЦС составляет около 1.0 Å. При увеличении доли ЦС до 25 мас.% на фоне первого аморфного гало возникает рефлекс при  $2\theta=9.08^\circ$ , соответствующий рефлексу мезофазы ЦС. Дифрактограмма смеси, где содержание ЦС достигает 33 мас.%, содержит как пик мезофазы ЦС, так и кристаллические рефлексы ЦС, локализованные на аморфных гало ПС. Исходя из приведенной эволюции картины рассеяния смеси при увеличении в ней доли ЦС, можно сделать следующие предположения о структуре систем ПС+ЦС различного состава. При концентрациях ЦС менее 25 мас.% смесь является однофазной. При концентрации выше 25 мас.% ЦС система становится двухфазной: гибридная система + мезофаза ЦС, дальнейшее увеличение доли ЦС приводит к формированию трехфазной системы, где в качестве третьей фазы появляется кристаллическая фаза ЦС.

Кривые ДСК («Mettler, DSC-822e») для ПС и его смесей с ЦС приведены на рис. 3. Видно, что при содержании ЦС до 10 мас.% гибридные системы однофазны. На кривых ДСК для смесей таких составов присутствует только скачок теплоемкости, связанный с растекловыванием ПС. При увеличении содержания ЦС в композиции до 25 мас.% и более температура плавления фазы ЦС постоянна и равна  $T_{пл}$  индивидуального ЦС [2]. Точное определение теплоты плавления ЦС и  $T_{ст}$  ПС в случае многофазных композиций затруднительно вследствие наложения пика плавления и скачка теплоемкости (см. рис. 3).  $T_{ст}$  ПС в полученных композициях была определена из данных ДМА (см. ниже).

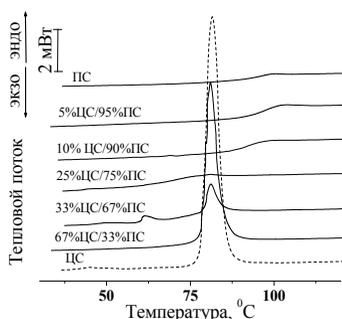


Рис. 3. ДСК термограммы для ПС, ЦС и смесей ЦС/ПС разного состава при втором нагревании, стандартизованные по массе

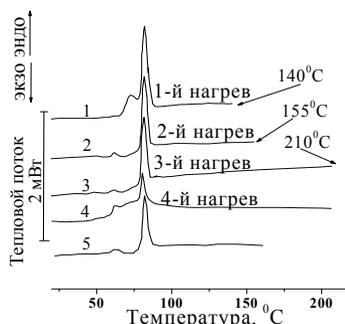


Рис. 4. ДСК термограммы для смеси ЦС/ПС состава 33%ЦС и 67%ПС

ДСК исследования показали, что теплофизические свойства смесей зависят как от состава, так и от их температурной предыстории. На рис. 4 представлены ДСК термограммы для ряда последовательных нагревов образца смеси состава 33%ЦС/67мас.% ПС, исходного и охлажденных с одинаковой скоростью (20 °С/мин.), после нагрева до различных температур. Видно, что эндотермический пик, отвечающий плавлению кристаллической фазы ЦС, остается практически неизменным после предварительного нагревания до 155 °С и резко уменьшается после нагревания до 210 °С. Можно предположить, что если при прогревах до 155 °С ЦС претерпевал только переход «кристалл-мезофаза» и обратный, то при последнем нагревании ЦС прошел через все возможные для него фазовые превращения: «кристалл-мезофаза», «мезофаза-изотропный расплав» и при охлаждении в обратной последовательности. Таким образом, наблюдаемое различие пиков плавления кристаллической фазы ЦС, описанное выше, связано с кинетическими особенностями ее формирования, которые, в свою очередь, очевидно, связаны с совершенством мезофазы. На рис. 4 приведена также термограмма для того же образца через месяц хранения при комнатной температуре (кр.5). Видно, что исходная кристаллическая структура ЦС восстановилась.

Исследование вязкоупругих характеристик композиций методом ДМА свидетельствует о сложной зависимости модуля упругости систем, с увеличением содержания ЦС: наблюдается два максимума модуля упругости при содержании 5 и 15 мас.% циклосилоксана (рис. 5). Также, согласно ДМА, зависимость температуры стеклования смесей от содержания ЦС имеет два максимума (рис. 5), наблюдающиеся для со-

ставов 5%ЦС/95мас.%ПС (97 °С) и 15%ЦС/85мас.%ПС (92 °С), после чего  $T_{ст}$  снижается и достигает значения 68,5 °С для состава 67%ЦС/33мас.%ПС.

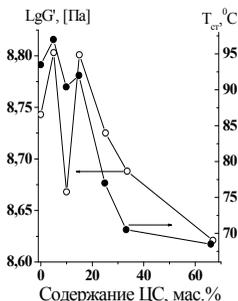


Рис. 5. Логарифмическая зависимость  $G'$  и  $T_{ст}$  смесей ЦС/ПС от содержания ЦС по данным ДМА

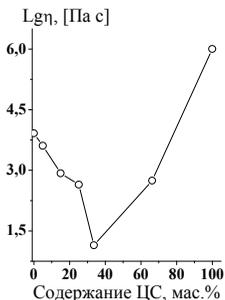


Рис. 6. Логарифмическая зависимость вязкости смесей ЦС/ПС от содержания ЦС при 200 °С и  $\tau=5 \times 10^3$  Па

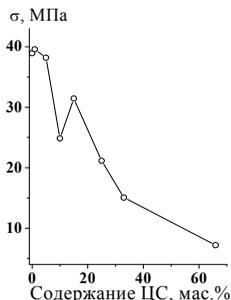


Рис. 7. Влияние содержания ЦС на разрушающее напряжение смесей ЦС/ПС

Исследование реологических свойств смесевых композиций методом капиллярной вискозиметрии показало, что вязкость композиций снижается при увеличении содержания ЦС до 33 мас.% (рис. 6). Дальнейшее увеличение массовой доли циклосилоксана приводит к возрастанию вязкости.

Согласно деформационно-прочностным исследованиям характеристик смесей при одноосном растяжении (рис. 7) наибольшую прочность имеют однофазные материалы, содержащие ЦС в количестве до 5 мас.%.

Анализ результатов исследования смесей ЦС с полистиролом методами РСА и ДСК позволяет заключить, что при содержании ЦС до 10 мас.% образуются однофазные гибридные материалы. С увеличением массовой доли ЦС формируются многофазные композиции.

#### Литература

1. Kickelbick, G. Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications / G. Kickelbick.- Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.- 498 p.
2. New mesomorphic organocyclosiloxanes I. Thermal behaviour and mesophase structure of organocyclohexasiloxanes/E.V. Matukhina, O.I. Shchegolikhina, N.N. Makarova et al. // Liq-uid Crystals. – 2001.- V 28, N 6. – P. 869-879.
3. New mesomorphic organocyclosiloxanes II. Thermal behaviour and mesophase structure of organocyclohexasiloxanes/E.V. Matukhina, O.I. Shchegolikhina, Y.A. Molodtsova et al.// Liquid Crystals. – 2004.- V 31, N 3. – P. 401-420.

УДК 539.211:543.42:541.64

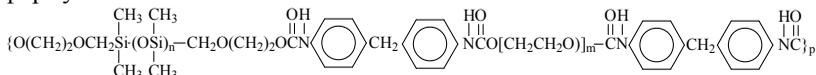
## ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ В СИЛОКСАНУРЕТАНЭТИЛЕНОКСИДНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ<sup>1</sup>

И.О. Волков, Л.В. Филимонова, Л.И. Макарова, М.И. Бузин

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*  
e-mail: [io\\_volkov@inbox.ru](mailto:io_volkov@inbox.ru)

Силоксануретанэтиленоксидные блок-сополимеры, сочетающие в своей структуре гидрофобные диметилсилоксановые (ДМС) и гидрофильные этиленоксидные блоки, представляют несомненный интерес с точки зрения проявления ими специфических, в том числе термочувствительных свойств [1]. В значительной степени, за проявление этих свойств отвечает состав поверхности.

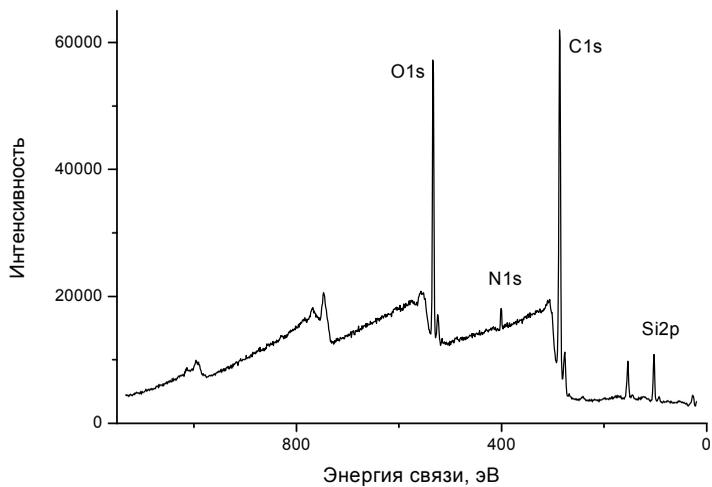
В многокомпонентных полимерных системах, таких как сополимеры и полимерные смеси, состав поверхности может отличаться от объёмного состава вследствие поверхностной сегрегации. В настоящей работе проведен анализ состава поверхности ряда блок-сополимеров общей формулы:



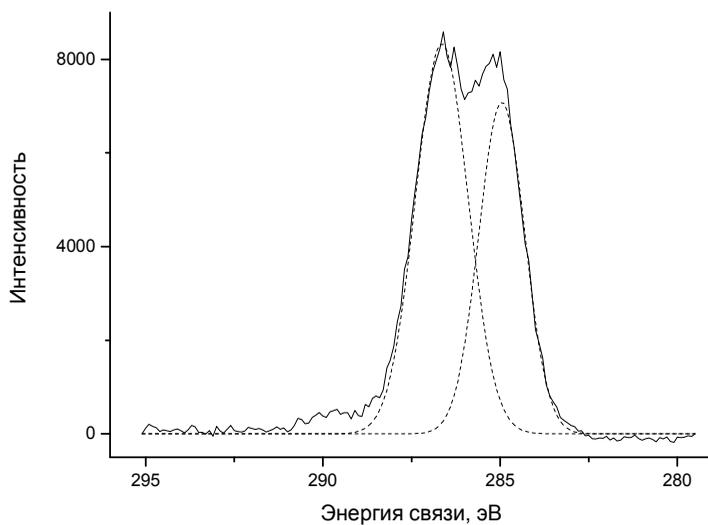
полученных взаимодействием олигоэтиленоксидов (ОЭО) и олигосилоксандиолов (ОКД) с 4,4'-дифенилметандиизоционатом по ранее описанной методике [1], а так же полисилоксануретанов. Основные характеристики изученных сополимеров приведены в табл. 1.

Состав поверхности определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на основании интегральных интенсивностей фотоэлектронных линий с учетом коэффициентов элементной чувствительности [2]. Содержание силоксанового и уретанового компонентов на поверхности рассчитывали по интенсивностям линий Si2p и N1s соответственно (рис. 1а); концентрацию ОЭО оценивали по компоненте линии углерода C1s с энергией связи 286.6 эВ (рис. 1б) [3]. Подзарядку образцов учитывали по компоненте линии C1s с энергией связи 285.0 эВ.

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке РФФИ, номер проекта 08-03-00746а.



а



б

Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры силоксануретанэтиленоксидных блок-сополимеров: обзорный (а), линия C1s (б)

**Некоторые характеристики силоксануретанэтиленоксидных  
и силоксануретановых сополимеров**

№№ п/п	ОКД, ММ/п	ОЭО, ММ/м	$\eta_{\text{пр}}^*$ , дл/г	$T_{\text{ст.}}$ , °С	$T_{\text{пл.}}$ , °С
1	282/1	1240/28	0,29	- 37	-
2	282/1	4000/90	0,68	- 52	53
3	740/7	1390/30	0,22	- 44	40
4	740/7	1390/30	0,24	- 43	21
5	740/7	4000/90	0,23	- 55	58
6	1790/20	4000/90	0,22	- 64	62
7	1850/22	1240/28	0,26	- 41	34
8	1850/22	2740/62	0,24	- 61	56
9	282/1	-	-	30	-
10	1000/10.7	-	-	25	-

\* в диоксане.

На рис. 2 приведена зависимость поверхностной концентрации ДМС от его объёмного содержания для сополимеров с различной длиной блока ОЭО ( $m$ ). Пунктирная линия соответствует равенству поверхностного и объёмного составов. Концентрации выражены в атомных процентах, которые показывают, сколько атомов из каждых 100 неводородных атомов принадлежит ДМС. Как видно из рисунка, поверхность всех изученных образцов обогащена ДМС, что обусловлено его низкой поверхностной энергией.

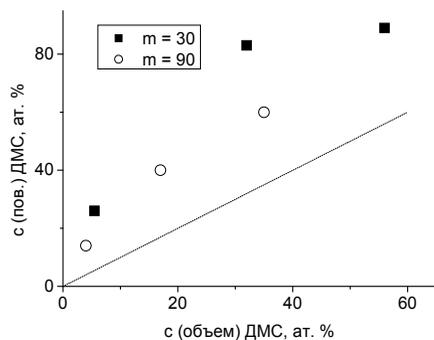


Рис. 2. Зависимость поверхностной концентрации ДМС от его содержания в объеме для сополимеров с различной длиной блока ОЭО ( $m$ ), ат. %

ДМС увеличивается при повышении длины силоксанового блока  $n$ , что

Содержание ДМС на поверхности зависит от длины блока ОЭО: в образцах с большим  $m$  поверхностная концентрация ДМС оказывается ниже при том же объёмном содержании. Этот факт является неожиданным, поскольку повышение  $m$  должно приводить к росту несовместимости компонентов, а значит, к усилению поверхностной сегрегации. В ряду сополимеров с одинаковым  $m$  поверхностная концентрация

может быть обусловлено как ростом объёмного содержания ДМС, так и усилением несовместимости компонентов.

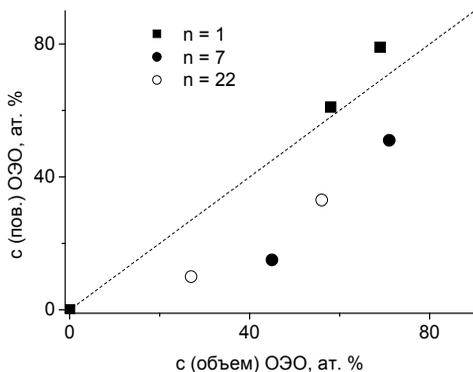


Рис. 3. Зависимость поверхностной концентрации ОЗО от его содержания в объеме для сополимеров с различной длиной блока ДМС (n), ат. %

Если поверхность обогащается ДМС, она одновременно должна обедняться ОЗО. Это наглядно подтверждается рис. 3, где приведена зависимость поверхностной концентрации ОЗО от его содержания в объеме для образцов с различной длиной силоксанового блока n. Как видно из рисунка, поверхность образцов обеднена ОЗО. Это справедливо для всех изученных сополимеров, за исключением образцов с  $n = 1$ , для которых не наблюдается обеднения поверхности ОЗО. Можно заключить, что в случае образцов с  $n > 1$  содержание ОЗО на поверхности определяется только его объёмным содержанием, и практически не зависит от длины силоксанового блока n.

Таким образом, в настоящей работе методом РФЭС изучена поверхность ряда силоксануретанэтиленоксидных блок-сополимеров. Установлено влияние объемного состава на состав поверхности.

#### Литература

1. Синтез и фазовые превращения силоксануретанэтиленоксидных блок-сополимеров. / Л.В. Филимонова, Л.И. Макарова, Л.В. Дубровина и др. // Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей. - Вып. XIV. - Казань: КГУ. - 2007. - С. 296 – 299.
2. Анализ поверхности полифосфазена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. / А.В. Наумкин, И.О. Волков, Д.Р. Тур и др. // Высокомолек. соед. Б. - 2002. - Т. 45, № 5. - С 877 – 881.
3. Волков, И.О. Поверхностная сегрегация полиэтиленоксида в полимерных смесях. / И.О. Волков, М.М. Горелова, А.И. Перцин. // Высокомолек. соед. А. - 2001. - Т. 43, № 6. - С. 1049 – 1054.

УДК 541.182

## ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ СТРУКТУР, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ КАУЧУКОВ

О.В. Горшкова, А.Е. Чалых, В.К. Герасимов, В.В. Матвеев

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,  
119991, Москва, Ленинский пр., 31, [go-art@mail.ru](mailto:go-art@mail.ru)*

Методами просвечивающей электронной микроскопии исследована фазовая структура образцов синтетического изопренового каучука, подвергшихся растяжению.

На рис. 1 представлена типичная диаграмма напряжение – деформация полиизопрена. Выделены три области (I – III), в которых поведение эластомера различно: I – область упругой деформации, II – область пластического течения и III – область ориентационного упрочнения [1]. В каждой из этих областей были проведены структурно-морфологические исследования. Структуру образцов выявляли травлением их поверхность в плазме ВЧ кислородного разряда. Протравленную поверхность исследовали методом одноступенчатых угольно-платиновых реплик. Просмотр реплик проводили на электронном микроскопе EM-301(Philips, Голландия).

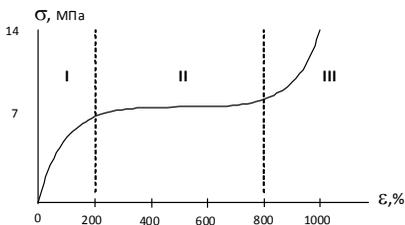


Рис. 1. Диаграмма напряжение – деформация полиизопрена

На рис. 2а – морфология в области упругой деформации. Можно видеть, что доменная структура полиизопрена меняется незначительно. Главным образом формируется продольные ассоциаты доменов постепенно среди доменов начинает формироваться фибриллы малой протяженности. Т.е. при упругой деформации наблюдается фазовый переход домен – фибрилла и на первом этапе возникает дисперсия из случайно расположенных микрофибрилл в матрице из доменов.

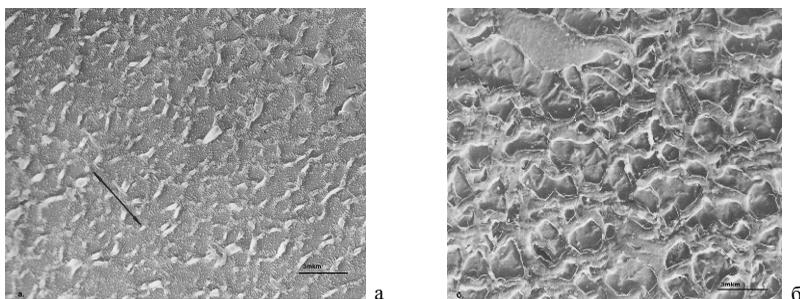


Рис. 2. Микрофотографии СКИ (а – деформированного на 150%, б – деформированного на 400%)

На рис. 2б. представлена структура, соответствующая области пластического течения. На микрофотографиях видны продольные фибриллы макроскопических размеров. На ряду, с этим в матрице среди доменов возникают складчатые образования, ось которых перпендикулярна направлению ориентации. В области III, рис. 1, микрофибриллы образуют сплошную сетку. В результате при деформации полиизопрена наблюдается структурно-морфологический переход домен – структуры типа шиш – кебаб. Для более детальной характеристики была проведена параметризация каждой стадии процесса.

На рис. 3 представлена типичная микрофотография СКИ деформированного на 800%. Направление вытяжки показано на рисунке стрелкой. Перпендикулярно направлению растяжения возникают протяженные морфологические образования. При 400% и 800% деформации они непрерывны. Эти образования являются границами элементов фазовой структуры.

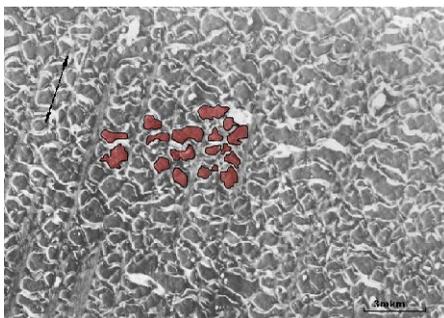


Рис. 3. Микрофотография образца СКИ деформированного на 800% (цветом выделены структурные элементы, стрелкой показано направление деформации)

Линейным методом определения фазового состава [2] была найдена доля структурных образований, которая при растяжении 150% составляет

63%. При дальнейшем растяжении до 400% наблюдается уменьшение содержания элементов до 42%. Для образца деформированного на 800% доля фазовых элементов составляет 50%.

По методу хорд [2] определено количество фазовых элементов и рассчитаны распределения их по размерам, которые представлены на рис. 4.

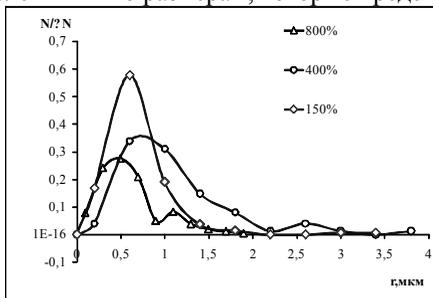


Рис. 4. Распределение фазовых элементов по размерам

Видно, что полученные функции распределения при увеличении степени деформации наиболее вероятный размер фазовых элементов не меняется. Форма всех зависимостей описывается логарифмически-нормальным законом.

Для исследуемых систем были рассчитаны значения фрактальной размерности. Для этого микрофотографии исследуемых систем обрабатывались по разработанному ранее алгоритму [3] клеточным методом [4].

Полученные зависимости представлены на рис. 5. Видно, что между площадью, занимаемой фазовыми элементами и длиной стороны окна наблюдается хорошая линейная зависимость в двойных логарифмических координатах на всем исследованном интервале длины. Это является подтверждением фрактальной (самоподобной) природы рассматриваемых структурных образований [4].

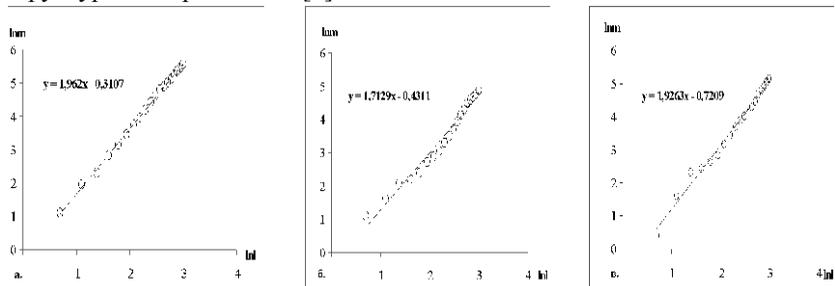


Рис. 5. Зависимости площади занимаемой элементами фазовой структуры от длины стороны окна (а – степень деформации 150%, б – 400%, в – 800%)

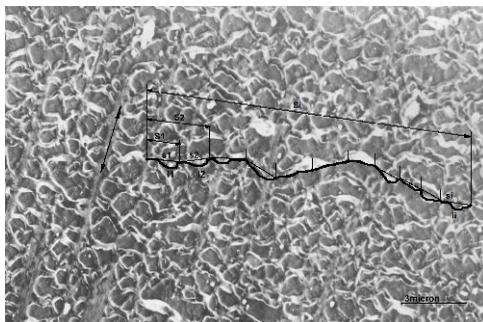


Рис. 6. Методика обработки микрофотографий для определения фрактальной размерности протяженных структурных элементов

Для количественной характеристики микрофибрилярных структур была разработана методика определения фрактальной размерности в рамках современного подхода к обработке изображений[5]. Изображение протяженного образования разбивалось на участки. Затем измерялась длина участка с помощью курвиметра ( $l_1, l_2 \dots l_i$  – на рис.6), и расстояние между крайними точками отрезков ( $s_1, s_2 \dots s_i$  – на рис.6). По полученным значениям строили зависимость в двойных логарифмических координатах, следуя классической формулировке Мандельброта[6].

Полученные зависимости линейны в двойных логарифмических координатах (рис.7). Угол их наклона соответствует фрактальной размерности изображения анизотропного объекта [4]. Кроме того, были определены значения интегральной фрактальной размерности. Исходными данными для их расчета были суммарные длины и расстояния участков протяженных образований ( $S_1, S_2 \dots S_j$ , где  $S_j = \sum s_i$ ).

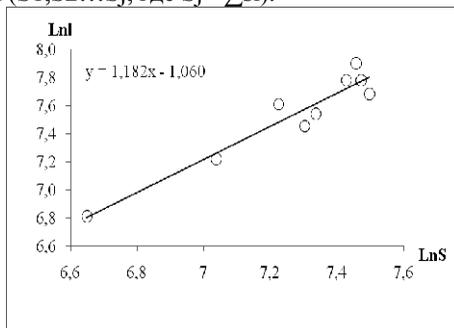


Рис. 7. Зависимость логарифма контурной длины участка нанотрубок от логарифма расстояния между крайними точками (для одной из систем)

Для различных степеней растяжения получены фрактальные размерности от 1,015 до 1,35. Показано, что полученные значения коррелируют со степенью растяжения (рис. 8).

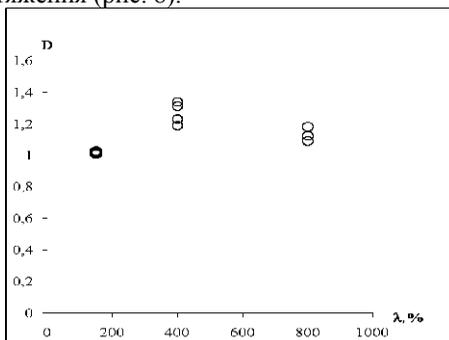


Рис. 8. Зависимость фрактальной размерности фибриллярных структур от степени растяжения

Кроме того, отмечено наличие компенсационного эффекта между фрактальной размерностью протяженных образований и префактором.

Обработка изображений образцов полиизопрена позволила выявить зависимость различных структурных параметров от степени деформации. Предложенная методика определения фрактальной размерности протяженных микрофибрилярных структур, возникающих в процессе деформации, позволила количественно параметризовать каждую стадию процесса.

Сочетание стандартных методов описания микроскопических и электронно-микроскопических изображений с использованием теории фракталов для описания фазовой структуры позволяет более глубоко понять механизм процесса деформации и природу структур, возникающих в процессе перестройки.

#### Литература

1. Гуль, В.Е. Структура и механические свойства полимеров. / В.Е.Гуль, В.Н.Кулезнев. - М.: Лабиринт, 1994.
2. Салтыков, С.А. Стереометрическая металлография./ С.А.Салтыков. - М.: Металлургия, 1976.
3. Горшкова О.В., Чалых А.Е., Герасимов В.К. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2008. - Т.44, № 6. - С.3.
4. Федер, Е. Фракталы. /Е.Федер. - М.: Мир, 1991.
5. Потапов, А.А. Новейшие методы обработки изображений. / А.А.Потапов. - М.: Физматлит, 2008.
6. Mandelbrot, B.B. The fractal geometry of nature. / B.B.Mandelbrot. - New York: Freeman, 1983.

УДК 544.022.5

## К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Л.В. Соколова, Е.В. Матухина\*

*Московская академия тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова;*

*\*Московский педагогический государственный университет*

Ранее методами РСА и ИКС нами установлено, что в статистических СПЛ – сульфонатных (СКН) и парафинатных бутадиен-нитрильных эластомерах (БНКС) микроблоки *транс*-1.4 бутадиеновых звеньев и последовательности чередующихся *транс*-1.4 бутадиеновых и акрилонитрильных (АН) звеньев селективно сегрегируют, формируя два типа упорядоченных образований, которые способны перестраиваться при определенных внешних условиях [1].

Для подтверждения характера структурной неоднородности СКН в них было введено ПАВ в качестве зонда. Использовали ПАВ, водная дисперсия которого находится в ЖК-состоянии. Методами РСА и ДСК установлено, что в водной дисперсии ПАВ формирует две слоистые структуры (А и Б), отличающиеся периодичностью (59 и 26 Å). Фаза А с большей слоевой периодичностью в СКН не формируется. Фаза Б термодинамически устойчива в интервале 20-150 °С; ее структурные характеристики (интенсивность (I) и угловое положение рефлекса при  $2\theta' = 3.36^\circ$ ) были использованы как индикатор неоднородности структуры СКН. Интенсивность рефлекса ПАВ при  $3.36^\circ$ ,  $I(2\theta')$ , в его смесях с СКН неодинаковая, несмотря на идентичность их весового состава; она увеличивается с ростом содержания АН-звеньев (то есть в ряду

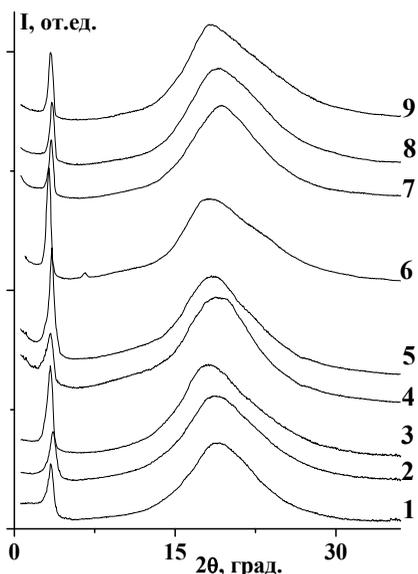


Рис. 1. Дифрактограммы СКН с ПАВ при 20 °С: исходных (1-3), после отжига в прессе при 100 (4-6) и 170 °С (7-9): СКН-18 (1, 4, 7), -26 (2, 5, 8) и -40 (3, 6, 9)

дисперсия которого находится в ЖК-состоянии. Методами РСА и ДСК установлено, что в водной дисперсии ПАВ формирует две слоистые структуры (А и Б), отличающиеся периодичностью (59 и 26 Å). Фаза А с большей слоевой периодичностью в СКН не формируется. Фаза Б термодинамически устойчива в интервале 20-150 °С; ее структурные характеристики (интенсивность (I) и угловое положение рефлекса при  $2\theta' = 3.36^\circ$ ) были использованы как индикатор неоднородности структуры СКН. Интенсивность рефлекса ПАВ при  $3.36^\circ$ ,  $I(2\theta')$ , в его смесях с СКН неодинаковая, несмотря на идентичность их весового состава; она увеличивается с ростом содержания АН-звеньев (то есть в ряду

СКН-18, -26, -40), а особо заметно при переходе от СКН-26 к -40 (рис.1). Другими словами, зависимость величины  $I(2\theta')$  от содержания АН-звеньев в СКН нелинейна. Заметим, что согласно данным РСА [1], при переходе от СКН-26 к -40 наиболее сильно возрастает и разрыхление в упаковке их цепей.

При ступенчатом нагревании смесей СКН с ПАВ одинакового состава наблюдается существенное и неодинаковое изменение величины  $I(2\theta')$  (рис. 2). В случае СКН-26 и -18 величина  $I(2\theta')$  резко уменьшается в области  $\sim 100^\circ\text{C}$ , а дальнейшее нагревание сопровождается ее увеличением. В случае СКН-40, наоборот, значение  $I(2\theta')$  существенно

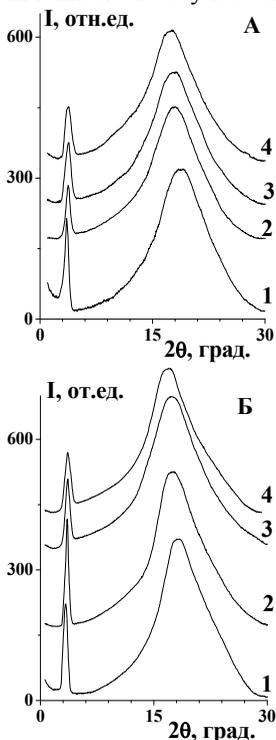


Рис. 2. Дифрактограммы СКН-26 (А) и СКН-40 (Б), содержащих ПАВ, при 20 (1), 108 (2), 132 (3) и 175 °С (4) при ступенчатом нагревании

увеличивается в области  $\sim 100^\circ\text{C}$ , тогда как дальнейшее повышение температуры приводит к ее уменьшению. Структурные характеристики фазы Б ПАВ в этой температурной области неизменны (РСА), а упорядоченные образования СКН перестраиваются согласно данным ИКС [2], диффузионного метода [3] и капиллярной вискозиметрии [4], что приводит к изменению физико-механических свойств вулканизатов на их основе.

Аналогичный характер изменения дифрактограмм смесей СКН с ПАВ одинакового состава наблюдается и после их отжига в прессе (рис. 1). Так отжиг при  $100^\circ\text{C}$  привел к неодинаковому смещению углового положения максимума аморфного гало для различных СКН: от  $18.8^\circ$  до  $18.5^\circ$  и от  $18.0^\circ$  до  $18.4^\circ$  для СКН-26 и -40, соответственно, и не изменилось в случае СКН-18. Кроме того, при этом наблюдалось различное изменение величины  $I(2\theta')$ : увеличение для смеси с СКН-40 и особенно -26, но уменьшение для СКН-18. Все это указывает на произошедшее изменение структурной организации СКН: разрыхление упаковки цепей СКН-26, но уплотнение СКН-18 и особенно СКН-40. При этом сформировались неоднородные структуры СКН-26 и -40 с практически одинаковыми среднестатистическими межмолекулярными

расстояниями, но заметно большими, чем в СКН-18. Очевидно, наиболее высокая плотность упаковки макромолекул СКН-18 создает наибольшие стерические препятствия формированию ЖК фазы Б. О существенно более рыхлой неупорядоченной части в случае СКН-26 и -40 свидетельствует не только угловое положение максимума аморфного гало, но и большая величина  $I(2\theta')$  рефлекса фазы Б.

Повышение температуры предварительной термообработки до 170 °С в прессе привело к иным изменениям на дифрактограммах смесей (рис. 1). Во-первых, угловое положение максимума аморфного гало сместилось от 19.2 до 19.4°, от 18.8 до 19.0° и от 18 до 18.5° для СКН-18, -26 и -40, соответственно. Во-вторых, величина  $I(2\theta')$  уменьшилась для смесей с СКН-26 и -40, но увеличилась для смеси с СКН-18, по сравнению с аналогичной характеристикой дифрактограмм смесей, отожженных при 100 °С. Очевидно, произошедшее при отжиге уплотнение упаковки цепей создало дополнительные стерические препятствия формированию ЖК структуры ПАВ в СКН-26 и -40 в отличие от смеси с СКН-18. В целом термообработка смесей при 170 °С привела к изменению характера зависимости величины  $I(2\theta')$  от содержания АН-звеньев в СКН несмотря на одинаковый состав смесей.

Таким образом, ЖК структура ПАВ является чувствительным зондом к изменениям неоднородной структуры СКН, оказывая при этом на нее влияние. Степень и характер такого влияния зависят от состава СКН и температуры термообработки смесей. Это наглядно проявилось и в особенностях изменения ряда физико-механических свойств исследованных смесей СКН с ПАВ.

Вулканизация смесей СКН с ПАВ при 170 °С в течение 15 мин приводит к существенному изменению дифрактограмм (рис. 3). Для всех вулканизатов вместо рефлекса ПАВ (3.36°) проявились три узкие мало интенсивные рефлекса при  $2\theta = 1.76$  (50.1 Å), 3.3 (26.7 Å) и 5.2° (17.0 Å), а также рефлекс при 21°. Эти рефлексы не связаны с образованием стеарата цинка (СтZn) в результате реакции ингредиентов вулканизирующей системы. Дифрактограмма СтZn в мезофазе содержит рефлексы при 1.97, 4.11, 6.22 и 22.75°, т. е. при больших углах. Более того, на термограммах ДСК вулканизатов СКН-18 и -40 присутствуют небольшие эндотермические пики в области 110 и 117 °С, соответственно, тогда как температура перехода «кристалл-мезофаза» для СтZn — 123 °С.

Проведенный анализ дифрактограмм механических смесей ПАВ:СтZn составов 1:1 и 2:1 показал, что при температуре ~100 °С образуется ЖК структура (фаза В), отличная от фазы Б. Согласно РСА, СтZn не формирует самостоятельно ЖК структуру в вулканизатах СКН.

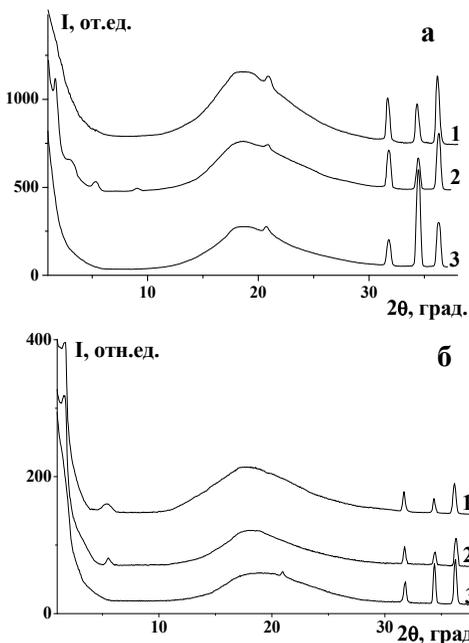


Рис. 3. Дифрактограммы вулканизатов на основе смеси СКН-40 с ПАВ (а), а также СКН-40 (б) в нерастянутом (1) и растянутом состоянии: экваториальные (2) и меридиональные (3). Удлинение при растяжении ~300 %

Фазу В формируют молекулы ПАВ и СтZn совместно.

Последняя, как и фаза Б, оказывает негативное влияние, на способность фрагментов цепей к ориентации при деформации, в частности, на озоностойкость вулканизатов в напряженном состоянии. Об этом свидетельствует существенно меньшее азимутальное перераспределение интенсивности аморфного гало на дифрактограммах растянутых вулканизатов в отличие от поведения аналогичных вулканизатов на основе СКН (без ПАВ) (рис. 3). О неодинаковой способности фрагментов цепей этих вулканизатов ориентироваться при деформации свидетельствует также азимутальное перераспределение интенсивности рефлексов ZnO – активатора процесса сшивания макромолекул

эластомеров (рис. 3).

Таким образом, согласно данным РСА, эластомеры СКН содержат упорядоченные образования двух типов, способные перестраиваться в зависимости от внешних условий, в частности, в присутствии ЖК-фаз Б и В.

#### Литература

1. Соколова, Л.В. О структуре бутадиен-нитрильных эластомеров/ Л.В.Соколова, Е.В. Матухина / Структура и динамика молекулярных систем: сб. ст. - Вып. XV, Т.1. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2008. - С.105-110.
2. Соколова, Л.В. О высокотемпературных релаксационных переходах бутадиен-нитрильных эластомеров / Л.В.Соколова, А.В.Данченко / ВМС. – 1981. - Сер А. - Т. 23, № 12. - С. 2713-2721.
3. Соколова, Л.В. О некоторых особенностях пластификации статистических сополимеров / Л.В.Соколова, О.А.Чеснокова. // ВМС. – 1987. - Сер А. - Т. 29, № 1. - С. 147-155.
4. Bartenev, G.M. Zum Relaxations charater des Bruchprozesses in Polaren Elastomeren. / G.M.Bartenev.// Plaste und kautschuk. - 1970. - В. 17, № 10. - P. 379-383.

УДК 541.64

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА И ПОЛИДИМЕТАКРИЛАТОВ

В.П. Рошупкин

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

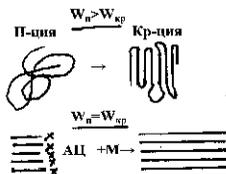
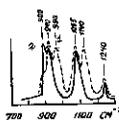
Развитие ИК-спектроскопии надмолекулярных структур полимеров тесно связано с исследованиями в области химической физики процессов полимеризации [1-6]. В настоящей работе обобщаются результаты исследования методом ИКС нативной структуры линейного полиоксиметилена (ПОМ) и сетчатых полимеров на основе олигодиметакрилатов (ПДМА) и обсуждается влияние условий полимеризации на формирование надмолекулярной организации этих полимеров.

**Полиоксиметилен.** Морфология кристаллов и спектры нативных образцов ПОМ, полученных при полимеризации триоксана,  $(\text{CH}_2\text{O})_3$ , и формальдегида,  $\text{CH}_2=\text{O}$ , в различных растворителях и в кристаллическом состоянии, существенно отличаются друг от друга.

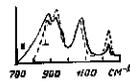
### ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА, $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ , ОТ УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРА

Ключевой фактор – соотношение скоростей полимеризации ( $W_p$ ) и кристаллизации ( $W_{cr}$ )

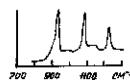
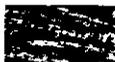
Быстрая полимеризация триоксана  $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_3$  в растворе



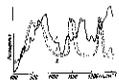
Медленная полимеризация триоксана в растворе



Полимеризация кристаллического триоксана



Полимеризация формальдегида  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  в воде



Полимеризация кристаллического формальдегида



Новая модификация ПОМ

С целью сохранения нативной структуры ПОМ, образцы готовили путем осторожного диспергирования кристаллов в вазелиновом масле. Использование обычных методик в виде перетираания ПОМ с бромистым калием и прессования таблеток или получения пленки ПОМ путем плавления может приводить к механохимическим реакциям или формированию новой морфологии полимера.

Различия в ИК-спектрах образцов ПОМ, приведенных выше, весьма велики. Это свидетельствует о том, что из-за высокой скорости кристаллизации образующегося ПОМ тип кристаллитов и конформации цепей  $-(\text{CH}_2\text{-O})_n-$ , существенно зависят от условий полимеризации и соотношения скоростей образования ( $w_n$ ) и кристаллизации ( $w_k$ ) макромолекул ПОМ.

Так, при быстрой полимеризации триоксана в растворе, когда  $w_n > w_k$ , создаются условия для опережающего образования макромолекулярных клубков ПОМ и их последующей кристаллизации с образованием кристаллитов со сложенными цепями (КСЦ) (кривая 1).

Медленная полимеризация, когда  $w_n \approx w_k$ , напротив, приводит к опережающему образованию зародышей кристаллизации ПОМ из коротких растущих цепей. Благодаря локализации активных центров на поверхности зародышей, последующий рост и кристаллизация цепей протекают синхронно, что приводит к формированию кристаллитов с выямленными цепями (КВЦ) (кривая 2).

ИК-спектры КСЦ существенно отличаются от спектров КВЦ наличием дополнительных полос поглощения при  $1000$  и  $1140 \text{ см}^{-1}$ , характерных для колебаний участков цепей  $-(\text{CH}_2\text{-O})_n-$ , локализованных в петлях на поверхностях складывания. По исчезновению этих полос удалось обнаружить механохимический переход КСЦ  $\rightarrow$  КВЦ [3]. Этот переход инициируется действием на КСЦ механических нагрузок и протекает путем реакции передачи цепи с разрывом между поверхностями складывания и заменой петель проходными цепями.

Исследование в поляризованном свете ИК-спектров игольчатых кристаллов ПОМ, полученных твердофазной полимеризацией триоксана показало, что степень ориентации цепей  $-(\text{CH}_2\text{-O})_n-$ , невелика. Это указывает на то, что направление роста полимерных цепей в кристаллической решетке триоксана часто изменяется. Колебания направления роста цепей, по-видимому, связаны с тем, что параметры решеток триоксана и ПОМ вдоль оси  $C$  не вполне совпадают.

Особенности ИК-спектра гексагональных призм ПОМ, полученных при полимеризации водного раствора формальдегида, обусловлены их ориентацией в образце и поляризующим влиянием на ИК-излучение.

**Полидиметакрилаты.** При радикальной полимеризации олигомеров  $H_2C=C(CH_3)-C(O)O-X-O(O)C-(CH_3)C=CH_2$  (I) частично кристаллические полимеры удается получить только при достаточной длине блоков X. При коротких X формируется ячеистая структура (схема), которая диктует конформацию сложноэфирных групп, расположенных в узлах сетки; стереоблочный характер присоединения метакрильных звеньев и содержание остаточных связей  $C=C$ .

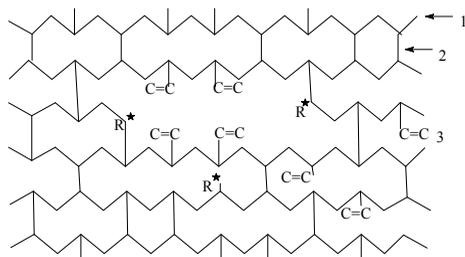


Схема надмолекулярной организации сетчатого полимера

- 1 – полиметакрилатная цепь
- 2 – олигомерный блок X
- 3 – подвешенная связь  $C=C$
- $R^*$  -подвешенные свободные радикалы

**Конформация сложноэфирных групп.** Из данных рис. 1 видно, что в спектре линейного ПММА в области колебаний поворотных изомеров сложноэфирной группы, связанных с вращением вокруг связей  $C(O)-O$  и  $C-C(O)$  наблюдается по две полосы поглощения. При переходе к сетчатому ПДМА каждая пара полос сливается в одну широкую полосу. Это указывает на то, что при вхождении сложноэфирной группы в состав узла сетки её конформационное состояние и конформационная динамика существенно изменяется.

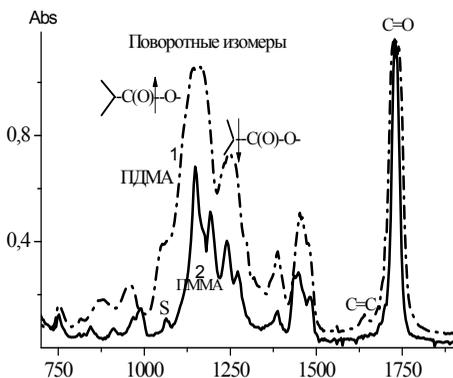


Рис. 1. ИК-спектры ПММА и сетчатого ПДМА на основе диметакрилата этиленгликоля. Стрелками указаны углы внутреннего вращения в сложноэфирной группе, связанные с поворотной изомерией

**Микротаكتичность полиметакрилатных цепей.** В качестве характеристики стереорегулярности цепей использовали параметр  $I$  [7], вычисляемый по данным об оптической плотности полос по формуле

$$I = (I_1 + I_2) / 2,$$

где  $I_1 = 179 \times (D_{1060}/D_{968}) + 27$ ;  $I_2 = 81,4 \times (D_{1483}/D_{1388}) - 43$ .

Полученные значения  $I$  для сетчатых ПДМА с различными блоками X, а также значения  $I$  для линейного синдиотактического и изотактического ПММА по данным [7] приведены в табл.

Таблица

Блок X	Условия полимеризации	Параметр $I$
$(-\text{CH}_2)_2$	Радикальная в массе	62
$(-\text{CH}_2)_4$	»	63
$(-\text{CH}_2)_6$	»	69
$(-\text{CH}_2)_{10}$	»	64
$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3$	»	71
$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3$	Радикальная в бензоле	75
$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3$	Анионная в толуоле	44
<i>s</i> -ПММА	Радикальная в массе	100-115
<i>i</i> -ПММА	Анионная в толуоле	25-35

Из таблицы видно, что ни при каких условиях не удастся получить сетчатый полимер с высокой степенью изо- или синдиотактического присоединения метакрильных групп. Учитывая, что для линейного ПММА энергия активации изо-присоединения метакрильных групп всего лишь на 3,255 кДж/моль выше, энергии синдио-присоединения [8], можно предположить, что гетеротактический рост полиметакрилатных цепей при трехмерной полимеризации обусловлен стерическими условиями и усадочными напряжениями, возникающими в сетке в окрестности растущих радикалов R (схема).

По-видимому, при формировании сетки переключение реакции роста цепи от одного типа присоединения метакрильных групп к другому приводит к периодическому изменению условий упаковки и сбросу напряжений в окрестности растущих радикалов.

При конструировании сетчатых ПДМА важную роль играет оптимизация баланса между плотностью химических сшивок и уровнем межмолекулярных взаимодействий, который определяется разрыхляющим эффектом сшивок [9].

Установлено, что химические сшивки препятствуют реализации диполь-дипольного взаимодействия групп C=O в ПДМА [5], а в случае *s*-ПММА введение в качестве сшивающего агента всего лишь 0,5% этиленгликоль диметакрилата полностью подавляет образование стереокомплексов и самоагрегацию цепей [10]. С учетом, разрыхляющего эф-

фекта сшивок, представляется маловероятным, чтобы в сшитых ПММА [11] образовывались стереокомплексы, тем более что для формирования стереокомплексов в ПММА требуются специальные растворители и температурный режим [5, 10].

**Остаточные связи С=С.** Появление остаточных связей С=С обусловлено диффузионными и топологическими факторами. Стеклование реакционной среды приводит к замораживанию диффузионной подвижности подвешенных радикалов и метакрильных групп и кинетической остановке полимеризации при данной температуре. Ступенчатый подъем температуры позволяет увеличить конверсию. Однако даже после многократного ступенчатого отжига в сетчатых полимерах остаются топологически изолированные связи С=С. На рис. 1 таким связям соответствует полоса при  $1640 \text{ см}^{-1}$ .

Количественное определение остаточных связей С=С в сетчатых и разветвленных полимерах на основе диметакрилатов осложняется отсутствием полосы внутреннего стандарта, поскольку при полимеризации в той или иной степени изменяются характеристики всех ИК полос поглощения. Так, при переходе от мономера к полимеру полоса колебания С=О (из-за утраты сопряжения со связью С=С) сдвигается от  $1725 \text{ см}^{-1}$  к  $1731 \text{ см}^{-1}$ , а её оптическая плотность уменьшается ( $D_{1731}/D_{1725}=k \approx 0,7$ ). Поскольку на глубоких стадиях полимеризации вклад полосы при  $1731 \text{ см}^{-1}$  в суммарную полосу С=О доминирует, для оценки остаточной ненасыщенности в ПДМА и в разветвленных полимерах (РП) целесообразно пользоваться формулой

$$C = k \times [(D_{C=C}/D_{C=O})_П / (D_{C=C}/D_{C=O})_М] \times 100\%,$$

где индексы "П" и "М" относятся к полимеру и мономеру, соответственно.

Использование, полосы С=О в качестве "внутреннего стандарта" без поправочного коэффициента  $k$ , приводит к завышенным значениям содержания связей С=С в РП [11] и, как следствие, к преувеличению их роли, как сшивающего агента, при сополимеризации с ММА. Это подтверждается тем, что, по данным [11], добавки РП аддитивно влияют на кинетику их сополимеризации с ММА. Так, гель-эффект смещается в сторону меньших конверсий на величину, равную содержанию добавки РП, а кажущиеся различия в приведенных скоростях гомополимеризации ММА и его сополимеризации с РП, нивелируются, если для их расчета использовать формулу

$$W/(1-\alpha)[M],$$

где  $\alpha$ - объемная доля балластного РП [М] – концентрация ММА.

Литература

1. Рошупкин, В.П. Исследование структурной кинетики процессов получения и кристаллизации полиоксиметилена методом ИК-спектроскопии. / В.П. Рошупкин, Н.С. Андреев, Т.К. Гончаров. // Высокомолек. соед. А. - 1972. - Т.14, №2. - С. 477-484.
2. О взаимосвязи процессов синтеза и структурообразования полиоксиметилена. / В.П. Рошупкин, Ю.Н. Смирнов, Т.К. Гончаров и др. // Высокомолек. соед. А. - 1974. - Т.16, №5. - С. 1152-1160.
3. Рошупкин, В.П. Модификация структуры полиоксиметилена под действием высоких давлений. / В.П. Рошупкин, Л.В. Бабарэ. // Высокомолек. соед. А. - 1987. - Т.24, №11. - С. 2340-2345.
4. Новая структурная модификация полиоксиметилена, полученная при твердофазной полимеризации формальдегида. / В.П. Рошупкин, Т.К. Гончаров, Д.П. Кирюхин и др. // Доклады АН СССР. - 1975. - Т.222. - №2. - С. 396-398.
5. Генерирование и диагностика ближнего порядка в аморфных полиметакрилатах. / В.П. Рошупкин, Т.К. Гончаров, З.А. Карапетян и др. // Высокомолек. соед. Б. - 1972. - Т.14, №7. - С. 720.
6. Озерковский, Б.В. Строение густосшитых полимеров диметакрилатов и олиго-п-метакрилатов. / Б.В. Озерковский, В.Д. Плотников, В.П. Рошупкин. // Высокомолек. соед. А. - 1983. - Т.25, №9. - С. 1816-1822.
7. Good, W. An investigation of stereoregularity of PMMA by IR spectroscopy. / W. Good. // J. Polymer Sci. - 1960. - №148. - P. 317-325.
8. Гудман, М. Стереоспецифическая полимеризация. / М. Гудман, Г. Марк. // Энциклопедия полимеров. - М.: Советская энциклопедия. - 1977. - Т.3. - С. 519-527.
9. Озерковский, Б.В. Разрыхляющий эффект химических сшивок в густосетчатых полимерах диметакрилатов. / Б.В. Озерковский, В.П. Рошупкин. // Доклады АН СССР. - 1979. - Т.248, №3. - С. 396-398.
10. Spevacek, J. The effect of crosslinking on the aggregation of syndiotactic poly(methyl methacrylate) - An investigation using NMR and infrared spectroscopy. / J. Spevacek, B. Schneider, J. Stokr. // Macromol. Chem. - 1988. - 139. - P. 951-959.
11. Влияние сополимеров разветвленного строения на кинетику полимеризации ММА, структуру и свойства образующихся полимеров. / С.В. Курмаз, И.С. Кочнева, Е.О. Перепелицина и др. // Высокомолек. соед. - 2008. - №10. - С. 1758-1769.

УДК 539.143.43:5 39.199

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯМР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЛИНЕЙНЫХ И РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИ(МЕТ)АКРИЛАТОВ

Т.П. Кулагина, П.С. Маникин, С.В. Курмаз, В.П. Грачев,  
В.П. Тарасов, Л.Н. Ерофеев

*Институт проблем химической физики РАН*

В работе с целью получения новых данных о топологической структуре и молекулярной подвижности методом импульсного ЯМР исследовались линейные и разветвленные поли(мет)акрилаты [1]. Линейные полиметилметакрилаты с различной молекулярной массой получены в присутствии 0-5 мол.% 1-декантиола (ДТ); разветвленные поли(мет)акрилаты содержали эквимольные количества разветвителя – диметакрилата этиленгликоля и ДТ (1, 5, 15 мол.%).

В табл. 1 приведены молекулярно-массовые характеристики  $M_w$  и температуры стеклования  $T_g$  линейных (Л26-Л9) и разветвленных полиметилметакрилатов (В1-В6) и разветвленного полиэтилакрилата (В39). Образцы различной средней молекулярной массы  $M_w$  с различным содержанием декантиола (для обрыва цепей) и разветвителя.

Таблица 1

Состав и характеристики образцов

Образец	Составы реакционных смесей	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$T_g, ^\circ\text{C}$
1-Л26	100 : 0 : 0	11.8	22.0	1.9	108
2-Л30	100 : 0 : 2	5.6	8.9	1.6	-
3-Л9	100 : 0 : 5	3.4	4.6	1.4	70
4-В1	100 : 1 : 1	9.6	33.0	3.4	103
5-В3	100 : 5 : 5	7.2	40.0	5.6	78
6-В6	100 : 15 : 15	15.0	95.0	6.3	67
7-В39	100 : 5 : 5	3.5	8.0	2.3	-35.6

Для изучения топологической структуры разветвленных и линейных полиметилметакрилатов (ПММК) и полиэтилакрилата (ПЭА) получены экспериментальные сигналы ССИ при различной температуре. Релаксационные измерения проводились на ЯМР спектрометре РИ 23-03. Рабочая частота по протонам 60 МГц. Записывались спады свободной индукции. Длительность  $90^\circ$  импульса составляла 3 мкс. Время восстановления приемного тракта после действия РЧ импульса 4-5 мкс. Термостабилизация обеспечивает температурные измерения от  $0^\circ\text{C}$  до  $130^\circ\text{C}$ . В качестве образцов использовались навески от 0,1 до 0,5 граммов. Спады

записывались по точкам через 1 мкс, 2 мкс, 4 мкс, максимальное число точек регистрации – 2048. Перед оцифровкой вычиталась нулевая линия, и все спады нормировались.

На основе развитой ранее теории спектров ЯМР в линейных и сшитых полимерах [2,3] предложен метод определения доли эффективной полимерной сетки и концевых цепей по спадам свободной индукции (ССИ) и форме линии. Эффективной сеткой будем называть цепи, соединенные узлами (физическими, химическими, узлами ветвления), природа которых не различается в спектрах ЯМР. Теория позволяет учитывать влияние на ССИ густоты узлов полимерной сетки и изменение молекулярной подвижности в широком температурном интервале. ССИ в образцах представлялись в виде суммы спадов свободной поляризации от цепей со свободными концами  $G_0(t)$  и от цепей, концы которых закреплены  $G_c(t)$ :

$$G(t) = (1 - p)G_0(t) + pG_c(t), \quad (1)$$

где  $p$  – доля сетки,  $G_0(t)$  и  $G_c(t)$  рассчитываются в теории [2].

Для эффективной полимерной сетки ССИ имеет вид:

$$G_c(t) = G_m(t)G_m(t), \quad (2)$$

где  $G_m(t)$  – вклад внутрицепного диполь-дипольного взаимодействия (ДДВ) спинов:

$$G_m(t) = G_1(t)G_2(t)G_3(t). \quad (3)$$

$G_1(t)$ ,  $G_2(t)$ ,  $G_3(t)$ , рассчитываются в модели Андерсона-Вейса с соответствующими корреляционными функциями молекулярных движений [2]. Для анализа влияния молекулярных движений цепей между узлами эффективной сетки на сигнал ССИ использовалась корреляционная функция, характеризующая три типа движений отдельной цепи:

$$k(\tau, \theta, N) = (1 - \alpha) k_1(\tau) + \alpha k_2(\tau) + k_3(\theta, N), \quad (4)$$

где  $k_1(\tau)$  – корреляционная функция Бломбергера-Парселла-Паунда, характеризующая мелкомасштабные движения полимерной цепи,  $k_2(\tau)$  – корреляционная функция Каргина-Слонимского-Рауза, характеризующая крупномасштабные движения сегментов полимерной цепи,  $k_3(\theta, N)$  – корреляционная функция, характеризующая движение цепи с закрепленными концами;  $N$  – длина цепи между узлами, выраженная в единицах длины статистического сегмента,  $\theta$  – угол, образуемый между направлением магнитного поля и радиус-вектором цепи,  $\alpha$  – доля крупномасштабного движения, эмпирический коэффициент (для сетчатой структуры  $\alpha = 0.05$ ),  $N_0$  – средняя длина цепи.

$G_{int}(t)$  – вклад межцепного ДДВ спинов:

$$G_{Int}(t) = \exp\left(-\frac{\beta t}{N_0^{3/2}}\right), \quad (5)$$

$N_0$  – средняя длина цепи,  $\beta$  - параметр, зависящий от природы вещества.

Для описания движения цепей со свободными концами использовалась корреляционная функция [2]

$$k(\tau) = (1 - \alpha_1)k_1(\tau) + \alpha_1 k_2(\tau), \quad (6)$$

где  $\alpha_1$  изменяется пропорционально средней длине  $N_{0l}$ .

В работе проведено сравнение теоретических и экспериментальных ССИ и формы линии всех образцов, приведенных в табл. 1. Из совпадения теоретических и экспериментальных ССИ и формы линии  $f(\omega)$  для всех образцов при 130 °С определены плотность и топологическая структура полимерной сетки, характерные времена корреляции сегментального движения цепей (табл. 2).

Таблица 2

**Топологическая структура и молекулярная подвижность**

№ образца	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T-T_c$	Доля эффективной сетки ( $p$ )	$N_0$	$\tau_c, \text{c}$	$N_{0l}$	$\tau_{cl}, \text{c}$	$k$
1-Л26	108	22	0.7	49	$3 \times 10^{-2}$	49	$8,5 \times 10^{-3}$	3
2-Л30	-	-	0.5	29	$10^{-2}$	21	$6 \times 10^{-3}$	2
3-Л9	70	60	0.3	21	$0,9 \times 10^{-2}$	21	$9 \times 10^{-3}$	1
4-В1	103	27	0.7	40	$2 \times 10^{-2}$	49	$8,5 \times 10^{-3}$	2
5-В3	78	52	0.6	21	$10^{-2}$	47	$3 \times 10^{-3}$	11
6-В6	67	63	0.45	17	$10^{-2}$	49	$2 \times 10^{-3}$	25
7-В39	-35,6	55	0.5	49	$5 \times 10^{-3}$	49	$6 \times 10^{-4}$	1

На рис. 1, 2 приведено сравнение рассчитанных и экспериментальных спектров для некоторых образцов. Сравнительный анализ показал, что в ПММК образовалась эффективная сетка, функция распределения цепей по длинам между узлами  $P(N)$  – экспоненциальная, средняя длина цепи и доля сетки зависят от образца, развито сегментальное движение, время корреляции  $\tau_c \sim 10^{-3}$ с. В ПЭА при тех же условиях также образовалась полимерная сетка, доля сетки 50% ( $p=0,5$ ),  $P(N)$  – экспоненциальная, средняя длина цепи  $N_0=49$ , развито сегментальное движение, время корреляции  $\tau_c=6 \cdot 10^{-4}$ с.

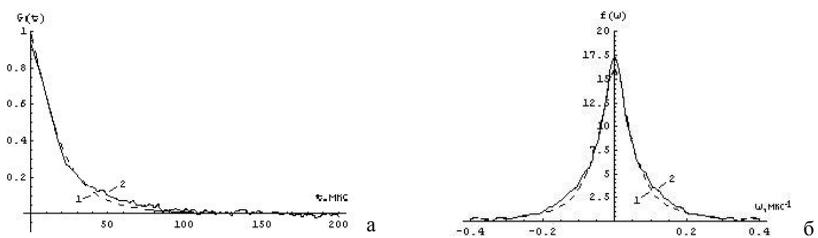


Рис. 1. ССИ (а) и спектр ЯМР (б) образца 1 при 130 °С, 1-теория, 2-эксперимент

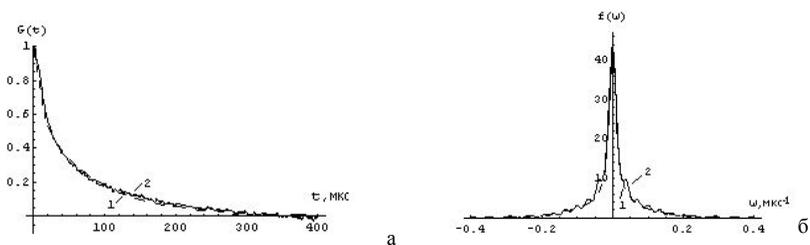


Рис. 2. ССИ (а) и спектр ЯМР (б) образца 6 при 130 °С, 1-теория, 2-эксперимент

В работе проведена оценка количества мономеров  $k$  в статистическом сегменте:

$$k = \frac{\rho M_{\omega}}{N_0 M_{\text{омон}}}, \quad (7)$$

где  $M_{\omega \text{ мон}}=100$  г/моль – молекулярная масса мономера. Величина  $k$  может служить характеристикой жесткости цепи: цепь становится менее гибкой при увеличении  $k$ . Из табл. 2 видно, что в образце 6 при высоком содержании декантиола и разветвителя жесткость цепи максимальная. Сравнение спектров ПММК (образец 5) и ПЭА (образец 7) показало, что молекулярная подвижность в ПЭА выше, чем в ПММК, а количество мономеров в статистическом сегменте  $k$  меньше, что подтверждает более высокую подвижность ПЭА.

#### Литература

1. Синтез, структура и свойства разветвленных полиметакрилатов/ С.В. Курмаз, В.П. Грачев, И.С. Кочнева и др. // Высокомолек. соед. А. – 2007. – Т. 49, №8. – С. 1480–1493.
2. Кулагина, Т.П. Теория спектров ЯМР ассоциированных олигомерных систем/ Т.П. Кулагина, Г.Е. Карнаух, Л.П. Смирнов // ДАН. – 2008. – Т. 421, № 4. – С. 511–514.
3. Кулагина Т.П. Надмолекулярная структура густосшитых полимеров в спектрах поглощения ЯМР/ Т.П.Кулагина, П.С.Маникин // Эл. Ж. Структура и динамика молекулярных систем. -2008. -Т.2. -С. 233-236.

УДК 678.621.9.011

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯМР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПТФЭ ПОСЛЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИИ

О.М. Вяселев<sup>1</sup>, Т.П. Кулагина<sup>2</sup>, П.С. Маникин<sup>2</sup>, Д.В. Пугачев<sup>3</sup>,  
А.М. Столин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт физики твердого тела РАН,*

<sup>2</sup>*Институт проблем химической физики РАН,*

<sup>3</sup>*Институт структурной макрокинетики РАН*

В настоящее время ведется разработка энергосберегающих технологий получения изделий из политетрафторэтилена (ПТФЭ) или фторопласта – 4. Выбор температурного режима переработки ПТФЭ в твердой фазе зависит от температурных переходов и топологической структуры образцов, в первую очередь – от степени кристалличности.

Особый интерес представляет переработка ПТФЭ в твердой фазе методами пластического деформирования без применения легирующих добавок [1]. Фторопласт 4 - фторуглеродный полимер с температурой плавления около 600°К, степень кристалличности ПТЭФ колеблется от 50 до 70 % и зависит как от молекулярной массы, так и от скорости охлаждения образцов.

Для определения топологической структуры и степени кристалличности были выбраны три образца фторопласта-4: образец №1, полученный по традиционной технологии (жидкофазная технология ЖФТ) и образцы №2 и №3, полученные твердофазной экструзией (ТФЭ) при скоростях нагружения 5 и 95 мм/мин соответственно. ЯМР измерения проводились на ядрах <sup>19</sup>F на спектрометре Bruker MSL 300 при изменении температуры от 230 К до 383 К для трех образцов.

Наблюдаемый сигнал представлялся в виде суммы сигналов кристаллической и аморфной областей образца:

$$G(t) = (1 - p)G_m(t) + pG_{cr}(t), \quad (1)$$

где  $p$  – доля кристаллической части в образце;  $G_m(t)$  – ССИ аморфной части образца,  $G_{cr}(t)$  – ССИ кристаллической части. Методом, предложенным в работе [2], по площади формы линии определялась степень кристалличности образцов. Из (1) следует, что форма линии  $F(\omega)$ , которая определяется с помощью косинус-преобразования Фурье выражения (1), также является суммой кристаллической и аморфной частей образца:

$$F(\omega) = p(F_{cr}(\omega) - F_m(\omega)) + F_m(\omega). \quad (2)$$

Формула (2) показывает, что площадь формы линии  $S$  равна:

$$S = p(S_{cr} - S_m) + S_m. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что по их площади спектров ЯМР кристаллической ( $p=1$ ) и аморфной ( $p=0$ ) частей образца, можно построить универсальную прямую зависимости  $S$  от  $p$ , которая используется для определения степени кристалличности данного полимера. Получить эту универсальную прямую можно и из спектров двух образцов с известной степенью кристалличности, которая определяется из сравнения теоретических и экспериментальных спектров.

Численный расчет спектров ЯМР кристаллической части проводился с помощью общей кинетической теории магнитных диполей [3]. При выводе уравнений учитывались как регулярные процессы, определяемые гамильтонианом взаимодействия: прецессия диполей во внешних и создаваемых соседними диполями локальных дипольных полях, передача поляризации, так и случайный процесс спектральной диффузии  $D \sim 1/\tau_{\perp}$ , которая отражает процесс случайного изменения продольного локального поля под влиянием спинового обмена и теплового движения атомов; параметр  $(3/2 - \alpha)$  характеризует неусредненную часть изотропного ДДВ и обмен поляризацией между слоями. Численный расчет ССИ аморфной части образца проводился в рамках теории спектров ЯМР [3] при  $\alpha=3/2$ .

На рис. 1, 2 представлены ССИ, рассчитанные в теории [3] для модельного образца, состоящего из двух кристаллических частей со следующими параметрами: компонент-1  $\alpha=1.1$ ,  $M_{21}=10^{10} \text{ с}^{-2}$ ,  $\tau_{\perp}=10^{-4} \text{ с}$ ; компонент-2  $\alpha=1.1$ ,  $M_{22}=9 \cdot 10^9 \text{ с}^{-2}$ ,  $\tau_{\perp}=3.5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ .

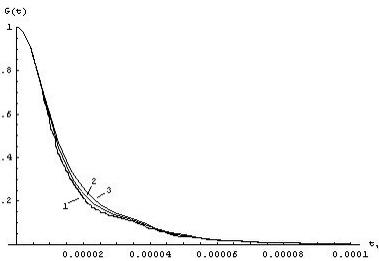


Рис. 1. ССИ образца фторопласт-4 рассчитанный по формуле (1):

1-  $p=0,30$ ; 2- $p=0,25$ ; 3-  $p=0.20$

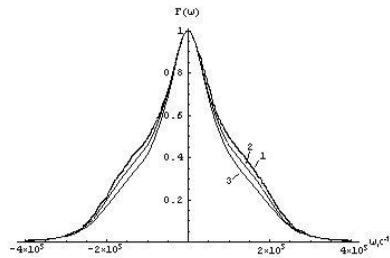


Рис. 2. ФЛ образца-1 фторопласт-4 рассчитанный по формуле (2):

1-  $p=0,30$ ; 2- $p=0,25$ ; 3-  $p=0.20$

Моделирование показало, что при изменении степени кристалличности в пределах  $p=0.25\pm 0.05$ , наблюдаются такие же небольшие различия этих сигналов, как в экспериментах, откуда следует, что степень кристалличности образцов 1-3 отличается на  $\pm 5\%$ .

На рис. 3 представлено сравнение экспериментального ССИ фторопласта-4 при 230К и рассчитанного с помощью теории [3] с параметрами: компонент-1  $\alpha=1.1$ ,  $M_{21}=10^{10} \text{ с}^{-2}$ ,  $\tau_{\perp}=10^{-4} \text{ с}$ ,  $\tau_{\parallel}=10^{-5} \text{ с}$ ; компонент-2  $\alpha=1.1$ ,  $M_{22}=8 \cdot 10^9 \text{ с}^{-2}$ ,  $\tau_{\perp}=3.5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ ;  $k=0.25$ ,  $p=1$ .

Моделирование показало, что при данной температуре (230К) в образце присутствуют две кристаллические части с различными структурами кристалла в соотношении  $k=0.25$ , которые отличаются величиной второго момента  $M_2$  и молекулярной подвижностью. Степень кристалличности при 230К близка к  $p=1$ .

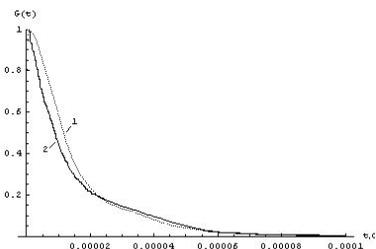


Рис. 3. Сравнение теоретических и экспериментальных ССИ образца 1 при 230 К: 1-теория, 2- эксперимент

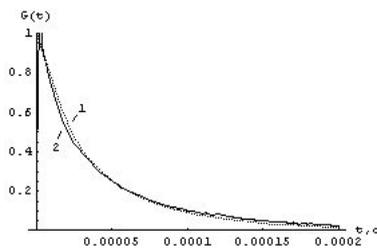


Рис. 4. Сравнение теоретических и экспериментальных ССИ образца 1 при 295 К: 1-теория, 2- эксперимент

На рис. 4 представлено сравнение экспериментальных ССИ фторопласта-4 при 295К и рассчитанного со следующими параметрами: кристаллическая часть  $\alpha=1.1$ ,  $M_{2cr}=8 \cdot 10^9 \text{ с}^{-2}$ ,  $\tau_{\perp}=3 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ ; аморфная  $\alpha=1.5$ ,  $M_{2m}=8 \cdot 10^9 \text{ с}^{-2}$ ,  $\tau_{\perp}=10^{-6} \text{ с}$ ; степень кристалличности составляет  $p=0.55$ . Из сравнения (рис. 4) следует, что при комнатной температуре 295К степень кристалличности образца-1 составляет 55%. Как отмечалось выше, разница в степени кристалличности для трех образцов не превышает  $\pm 5\%$ .

В результате сравнения рассчитанных и экспериментальных ССИ получена универсальная прямая для определения степени кристалличности в ПТФЭ (рис. 5).

Таким образом, для всех трех образцов ПТФЭ установлено изменение топологической структуры от кристаллической до частично-кристаллической при повышении температуры и показано, что в образцах, полученных методом твердофазной экструзии, степень кристалличности на 5% выше, чем при жидкофазной экструзии и составляет  $55\% \pm 5\%$ .

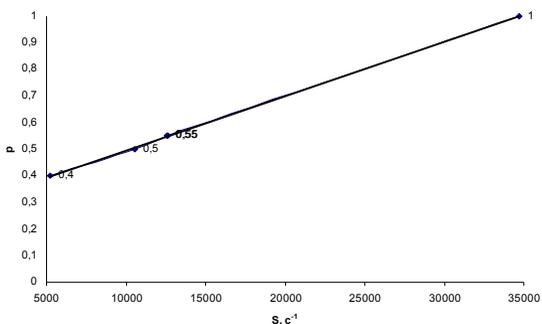


Рис. 5. Зависимость степени кристалличности  $p$  от площади формы линии  $S$  для образца 1

#### Литература

1. Сравнительные молекулярно-релаксационные и структурные характеристики АБС-сополимера жидко- и твердофазной экструзии / Г.С.Баронин, А.М.Столин, Ю.А.Ольхов и др. // Физика и техника высоких давлений. НАН Украины. – 2007. – Т. 17, №6. – С. 45–51.
2. Теория спектров ЯМР в гетерогенных полимерных системах /Т.П. Кулагина, П.С. Маникин, Г.Е. Карнаух и др.// Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов XVI Всеросс. конф.– Йошкар-Ола: МарГТУ, 2009. –С. 121.
- 3.Провоторов, Б.Н. Кинетика магнитных диполей и единая теория спектров ЯМР в конденсированном веществе/ Б.Н Провоторов, Т.П. Кулагина, Г.Е. Карнаух // ЖЭТФ. – 1998. – Т. 113, Вып.3.–С. 967-980.

УДК 544.015.4, 54.03

## ТРАНСЛЯЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ ОЛИГО(3,3-БИС(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАНА) И ОЛИГО(3-МЕТИЛ-3-АЗИДОМЕТИЛОКСЕТАНА)<sup>1</sup>

Г.С. Кулагина<sup>\*</sup>, А.Е. Чалых<sup>\*\*</sup>, О.М. Ольхова<sup>\*</sup>, Э.Р. Бадамшина<sup>\*</sup>,  
Р.Р. Хасбиуллин<sup>\*\*</sup>

*<sup>\*</sup>Институт проблем химической физики РАН*

*<sup>\*\*</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН*

Ранее [1] нами была рассмотрена кинетика кристаллизации олиго(3,3-бис(азидометил)оксетана) – оБАМО и его смесей с олиго(3-метил-3-азидометил)оксетаном) – оАММО. С целью идентификации механизма структурообразования в настоящей работе изучены реологические свойства индивидуальных олигооксетанов в широком диапазоне температур и молекулярных масс.

Объектами исследования были оБАМО и оАММО, молекулярная масса ( $M_w$ ) которых изменяется в диапазоне от  $\sim 750$  до  $3500$ . Для сравнения исследовали полимерные продукты БАМО и АММО с  $M_w$   $16000$  и  $23000$ , соответственно.

Фазовые и релаксационные переходы олигомеров и полимеров определяли методом ДСК на приборе «DSC 204 F1 Phoenix» («Netzsch», Германия) при скорости нагревания  $10$  град/мин, а также оптической интерференции. Реологические свойства изучали с помощью ротационного вискозиметра «Реотест-2» с использованием рабочего узла «конус-плоскость» в диапазоне скоростей сдвига от  $10$  до  $1000$   $\text{с}^{-1}$ .

**Термохимия полиоксетанов.** Установлено, что оАММО является аморфным полимером и характеризуется переходом стеклования при температурах  $\sim -50 - -48$   $^{\circ}\text{C}$ , мало зависящим от молекулярной массы. Тогда как олигомеры и полимеры на основе БАМО являются кристаллическими, степень кристалличности которых изменяется от  $\sim 5$  до  $30$  % при переходе к более высокомолекулярным продуктам. Их температура стеклования близка к оАММО и составляет  $\sim -50 - -45$   $^{\circ}\text{C}$ . На рис. 1. приведены обобщенные данные по влиянию молекулярной массы на температуру плавления ( $T_{пл}$ ), полученные нами и заимствованные из литературы. Видно, что в области олигомерных продуктов  $T_{пл}$  интен-

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН 18П и Программы ОХНМ 40Х.

сивно возрастает с молекулярной массой, а при  $M_w$  более  $\sim 3500$  она остается постоянной. Можно предполагать, что это значение молекулярной массы соответствует кинетическому сегменту олигооксетанов.

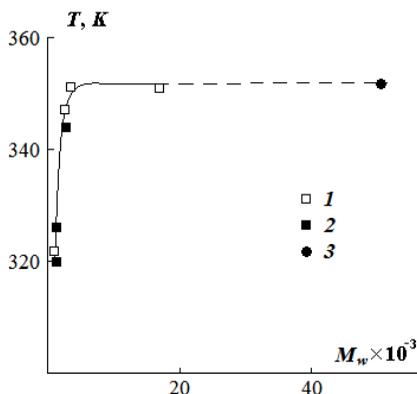


Рис. 1. Зависимость температуры плавления от молекулярной массы оБАМО. 1 – наши данные; 2 – [2]; 3 – [3]

**Реология полиоксетанов.** Установлено, что в исследуемом интервале скоростей сдвига олигомеры и полимеры характеризуется ньютоновским течением. Определены вязкостные характеристики, температурные зависимости которых представлены на рис. 2, 3. Как и следовало ожидать, вязкость расплавов оксетанов падает с ростом температуры и увеличивается с молекулярной массой полимера. Для оАММО вязкостные характеристики количественно воспроизводятся при проведении измерений в режимах нагревание–охлаждение. Для оБАМО на температурных зависимостях вблизи  $T_{пл}$  наблюдается гистерезис.

Температурные изменения вязкости расплавов олигомеров и полимеров хорошо описываются линейными зависимостями в координатах уравнения Аррениуса (рис. 4, 5). Рассчитанная эффективная энергия активации вязкого течения мало отличается для оАММО и оБАМО и возрастает с молекулярной массой в пределах от 45 до 67 кДж/моль. Как видно из рис. 6,  $E_a$  интенсивно увеличивается в области олигомеров ( $M_w$  до  $\sim 3000 - 4000$ ), а при переходе к высокомолекулярным продуктам остается практически неизменной. Критическое значение молекулярной массы, при которой  $E_a=60-65$  кДж/моль, составляет по реологическим измерениям  $\sim 5000$ , что близко к значению кинетического сегмента, полученного по температурам плавления.

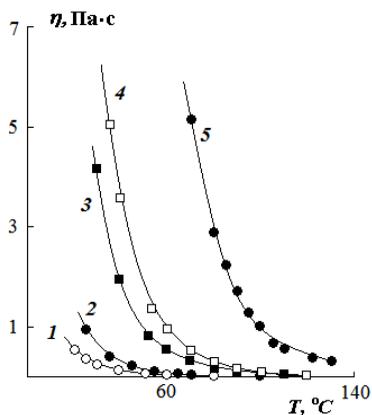


Рис. 2. Температурные зависимости вязкости оАММО.  $M_w$ : 760 (1); 1300 (2); 2650 (3); 2950 (4); 23000 (5)

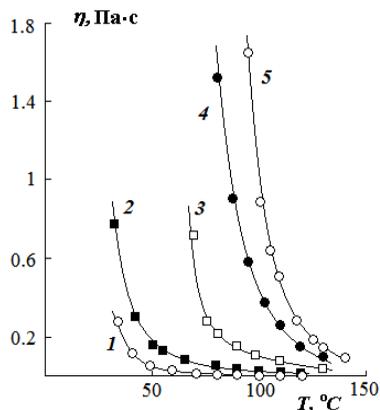


Рис. 3. Температурные зависимости вязкости оБАМО.  $M_w$ : 840 (1); 1230 (2); 2500 (3); 3500 (4); 16000 (5)

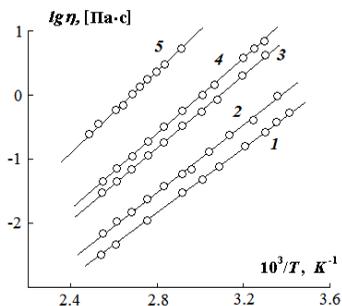


Рис. 4. Температурные зависимости вязкости оАММО в координатах уравнения Аррениуса.  $M_w$ : 760 (1); 1300 (2); 2650 (3); 2950 (4); 23000 (5)

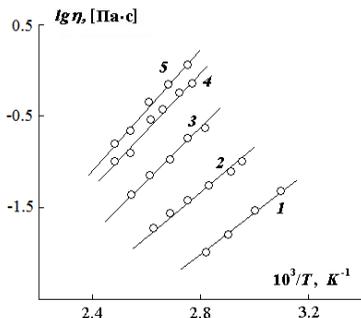


Рис. 5. Температурные зависимости вязкости оБАМО в координатах уравнения Аррениуса.  $M_w$ : 840 (1); 1230 (2); 2500 (3); 3500 (4); 16000 (5)

По сравнению с энергией активации диффузии макромолекул оАММО и оБАМО, которая, например, для низкомолекулярных олигооксетанов ( $M_w \sim 1300$ ) составляет 38-42 кДж/моль, энергия активации вязкого течения имеет более высокие значения (рис. 6). Это может быть связано с различиями в кооперативных движениях фрагментов макромолекул при осуществлении элементарного акта трансляционного движения.

Принципиальное значение имеет информация о зависимости вязкости олигооксетанов от их молекулярной массы. Показано, что в первом приближении эта зависимость имеет вид:

$$\eta \sim bM^a,$$

где коэффициент  $a$  равен 3,4 для оБАМО и 2–2,2 для оАММО. Последнее значение расходится с традиционными зависимостями вязкости от молекулярной массы олигомеров и полимеров [4] и требует дополнительного исследования по влиянию концевых групп на параметры трансляционной подвижности макромолекул с увеличением набора исследуемых объектов.

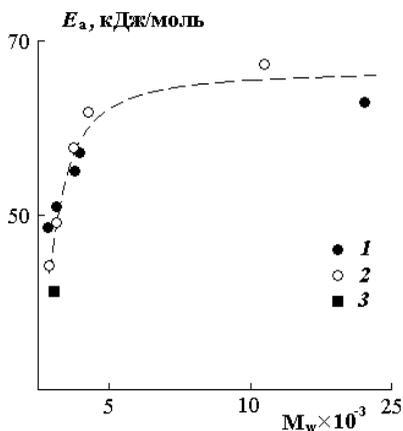


Рис. 6. Зависимость энергии активации вязкого течения от молекулярной массы оАММО (1) и оБАМО (2). 3 – Энергия активации диффузии

#### Литература

1. Кулагина Г.С. и др. // Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей. – Вып. XV, Т. 2. – Йошкар-Ола: МарГУ, 2008. – С.163.
2. Pleshakov D.V., Badamshina E.R. et al. // In Proceeding of 37<sup>th</sup> International Conference of ICT. Karlsruhe. Germany. – 2006. – P.153.
3. Hardenstine K.E., Henderson G.V.S., Sperling Jr.L.H. et al. // J. Polym. Sci. Polym.: Phys. Ed. – 1985. – V.23. – P.1507.
4. Виноградов, Г.В. Реология полимеров. / Г.В.Виноградов, А.Я.Малкин. – М.: Химия, 2002. – 440 с.

УДК 678.742.3

**КОРРЕЛЯЦИЯ ХАРАКТЕРНЫХ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ  
ПОЛИПРОПИЛЕНА С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ МАССАМИ**

В.В. Глухов, В.В. Новокшенов, И.В. Волков, В.И. Кимельблат

*Казанский государственный технологический университет*

Молекулярная масса (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР) оказывают определяющее влияние на технологические и физико-механические свойства полимеров и полимерных композиций, а также на эксплуатационные качества изделий из полимеров. Задачи контроля ММР полимеров традиционно решаются растворными методами, такими как ГПХ. Однако ГПХ и другие растворные методы сложно применять при исследовании даже ненаполненных промышленных полиолефинов [1]. При определении ММ полипропилена (ПП) эксперимент надо проводить выше температуры плавления, подбирать высококипящие растворители, причем надо учитывать возможность деструкции. Этой технологией владеют только специализированные исследовательские центры, а в промышленной практике контроль ПП методом ГПХ не получила распространение.

Метод релаксации давления в расплавах полимеров (метод РДР) представляет собой оценку молекулярной подвижности полимеров в расплаве. Метод РДР успешно используется для оценки макромолекулярной структуры ряда полимеров и их композиций [2].

Метод основан на обработке данных падения давления в цилиндре капиллярного вискозиметра после остановки движения поршня. Данные метода РДР, который достаточно полно характеризует макромолекулярную структуру полимеров, дают возможность прогнозировать технологичность и поведение в процессе эксплуатации [2]. Спектральную функцию рассчитывали по формуле Шварцеля-Ставермена [3]:

$$H(\tau) = \frac{d(P/P_0)}{dt} \Big|_{t=2\tau} + \frac{d^2(P/P_0)}{(dt)^2} \Big|_{t=2\tau}, \quad (1)$$

где  $P$  - давление в капилляре в момент времени;  $P_0$  - давление в капилляре в начальный момент времени;  $\tau$  - время релаксации, мин.

Количественно спектры РДР, представлены в виде характерных времен релаксации, которые рассчитывались по формулам:

$$\tau_n = \Sigma H_i / \Sigma (H_i / \tau_i); \quad (2)$$

$$\tau_w = \Sigma H_i \cdot \tau_i / \Sigma H_i. \quad (3)$$

Цель настоящей работы – изучение корреляции характерных времен релаксации полученных методом РДР, и молекулярных масс полипропиленов охарактеризованных ГПХ.

В общем, случаи задача определения ММР из релаксационных спектров представляет собой некорректную обратную задачу, эти трудности изложены в ряде работ Малкина А.Я. [4]. Некорректность в значительной мере снимается, если исследуемые материалы имеют подобные формы ММР и близкие показатели полидисперсности [2].

В качестве модельных, калибровочных образцов использованы ГПП с известными молекулярными массами и унимодальными ММР, производства Sigma Aldrich (табл. 1).

Реологические исследования и получение релаксационных кривых проводились на капиллярном вискозиметре Monsanto, при 150 °С и начальной скорости сдвига 12 с<sup>-1</sup>.

Таблица 1

**Характеристики модельных марок ГПП**

Марка	Показатель текучести расплава, г/10 мин (230°С; 2,16 кг)*	M <sub>n</sub> , * ×10 <sup>3</sup>	M <sub>w</sub> , * ×10 <sup>3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> *	η, КПа•с	τ <sub>n</sub>	τ <sub>w</sub>
Mw250	12	67	250	3,73	0,93	0,47	2,16
Mw340	4	97	340	3,51	2,12	1,24	8,29
Mw580	0,5	166	580	3,49	5,74	2,63	33,1

\* Данные предоставлены Sigma Aldrich.

На первом этапе из релаксационных кривых модельных полипропиленов, охарактеризованных по молекулярным массам методом ГПХ (табл. 1), используя формулы 1-3, были рассчитаны спектры РДР и определены характерные времена релаксации. Затем, используя M<sub>n</sub> и M<sub>w</sub>, были построены корреляционные зависимости τ<sub>n</sub> от M<sub>n</sub> и lgτ<sub>w</sub> от lgM<sub>w</sub> (рис. 1).

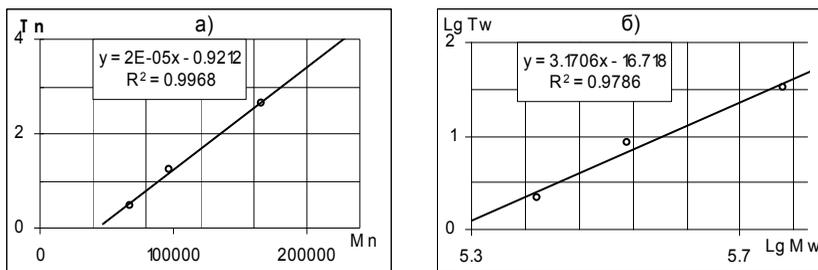


Рис. 1. Корреляция характерных времен релаксации с ММ

Коэффициент корреляции  $R$  для  $\tau_n$ -  $M_n$  и  $\tau_w$ -  $M_w$  имеет очень высокие значения. Это обусловлено близкими значениями полидисперсности ( $M_w/M_n$  3,5÷ 3,8) модельных образцов ПП.

Далее исследовались промышленные и опытно-промышленные марки полипропиленов. Для проверки и уточнения исходных данных были определены вязкости, построены спектры РДР и рассчитаны  $\tau_n$  и  $\tau_w$ . Используя калибровочные графики (рис. 1), определялись значения молекулярных масс промышленных полипропиленов, представленных в табл. 2. Эти ПП имеют подобные показатели полидисперсности, близкие к модельным ПП. Поэтому использование калибровочных кривых (рис. 1) представляется вполне корректным.

Таблица 2

**Характеристики промышленных марок ПП**

№	Марка полипропилена	$\eta$ , КПа·с	$\tau_n$	$\tau_w$	$M_n, \times 10^3$	$M_w, \times 10^3$	$M_w/M_n$
1	PP1500N	0,77	0,36	1,48	60	210	3,5
2	PP500N	0,96	0,72	4,24	77	295	3,83
3	PP1500L	1,42	0,84	4,80	83	310	3,74
4	PP4310M	1,21	0,90	3,80	86	285	3,31
5	PP1500J	1,47	1,36	5,53	108	325	3
6	PP8300G	3,45	1,84	12,5	129	415	3,22
7	PP4312B	6,81	3,60	38,0	210	595	2,83

ПП, приведенные в табл. 2, имеют различное технологическое значение, так, например, по данным производителей образцы №1-4 предназначены для переработки методом литья под давлением, образцы №5-7 относятся к экструзионным маркам.

Анализ значений  $M_n$  и  $M_w$  (табл. 2) позволяет сделать следующие прогнозы относительно перерабатываемости ПП. Например, ПП PP500N имеет достаточно низкое  $M_n$ , следовательно, хорошо перерабатывается, при этом имеет относительно широкое распределение, что обеспечивает стойкость к статическим нагрузкам. Логично предположить, что относительно узкое ММР обусловленное высоким значением  $M_n$  (PP4312B) создаст серьезные проблемы при его переработке методом экструзии.

Молекулярные массы, полученные с применением спектров РДР и градуировочных графиков, могут быть использованы при оптимизации упруго-прочностных свойств композиции.

Так, например, были проведены исследования композиции двух типов: ударопрочных термопластов состава 85 мас. % ПП и 15 мас. % ЭПК и термопластичных эластомеров состава 50 мас. % ПП и 50 мас. % ЭПК. Подобные композиционные материалы широко применяются в кабельной и автомобильной промышленности, строительной индустрии.

Смешение ПП с ЭПК проводилось в смесительной камере Brabender в течении 6 минут при температуре 180°C и скорости вращения роторов 60 об/мин. Приготовленные смеси экструдировали в виде лент толщиной  $1,3 \pm 0,1$  мм на одношнековом экструдере с щелевой головкой. Упруго-прочностные показатели определялись на разрывной машине Tensometer 10 Monsanto при скорости растяжения 50 мм/мин.

Результаты механических испытаний представляют собой обширный массив, малоприспособный для анализа в табличном виде. Статистически значимые факторы определяли шаговым регрессионным анализом по алгоритму Дрейпера и Смита [5], при этом статистически незначимые факторы были отсеяны.

Самые высокие коэффициенты множественной корреляции (R) были получены для следующих моделей:

Смесь ПП/ЭПК = 85/15:

$$\varepsilon = -0,016 \times (M_{w(\text{ЭПК})} - 222)^2 - 0,02 \times M_{w(\text{ЭПК})}^2 + 1,146 \times M_{n(\text{ПП})} + 1,46 \times M_{w(\text{ПП})} - 709; R = 0,94, (4)$$

где  $\varepsilon$  - относительное удлинение при разрыве, %;  $M_{n(\text{ЭПК})}$  - среднечисловая молекулярная масса ЭПК,  $\times 10^{-3}$ ;  $M_{w(\text{ЭПК})}$  - среднемассовая молекулярная масса ЭПК,  $\times 10^{-3}$ ;  $M_{n(\text{ПП})}$  - среднечисловая молекулярная масса ПП,  $\times 10^{-3}$ ;  $M_{w(\text{ПП})}$  - среднемассовая молекулярная масса ЭПК,  $\times 10^{-3}$ ;

Модель 5, характеризующая зависимость относительного удлинения при разрыве смесей ПП/ЭПК = 85/15 от молекулярных характеристик полипропиленов при средних значениях среднемассовой молекулярной массы ЭПК  $M_{w(\text{ЭПК})} = 240 \times 10^3$  и среднечисловой молекулярной массы ЭПК  $M_{n(\text{ЭПК})} = 60 \times 10^3$  имеет вид:

$$\varepsilon = 11,46 \times M_{n(\text{ПП})} - 1,46 M_{w(\text{ПП})} - 786. (5)$$

В результате для исследуемых смесей были получены модели (4-5) аппроксимирующие зависимость упруго-прочностных характеристик от молекулярных масс исходных полимеров (рис. 2).

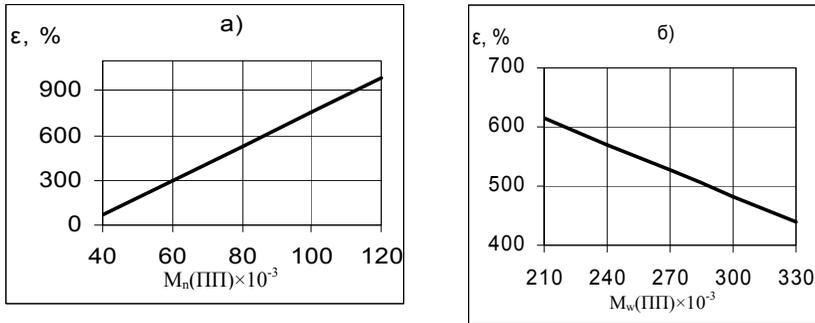


Рис. 2. Зависимости относительного удлинения при разрыве от молекулярных масс ПП рассчитанные по уравнению (5)

На рис. 2 изображены зависимости относительного удлинения при разрыве смесей ПП/ЭПК = 85/15 от молекулярных характеристик полипропиленов при средних значениях молекулярных масс ЭПК.

Смесь ПП/ЭПК = 50/50:

$$\varepsilon = 0,58 \times (C_{II} - 70,3)^2 - 5,36 \times M_{w(\text{ЭПК})} + 3,53 \times M_{n(\text{ПП})} + 0,12 \times M_{w(\text{ЭПК})} \times C_{II} - 300; R=0,93, \quad (6)$$

$$\sigma = 0,05 \times (C_{II} - 43,0)^2 + 0,076 \times M_{n(\text{ПП})} + 5,5; R=0,95, \quad (7)$$

где  $\sigma$  - условная прочность (при разрыве, МПа;  $C_{II}$  - содержание звеньев пропилена в ЭПК, %.

В результате, при средних значениях среднемассовой молекулярной массы ЭПК  $M_{w(\text{ЭПК})} = 240 \times 10^3$  и содержании звеньев пропилена в ЭПК = 40%, получаются следующие зависимости относительного удлинения смесей ПП/ЭПК = 50/50 от молекулярных характеристик полипропиленов:

$$\varepsilon = 3,53 \times M_{n(\text{ПП})} + 98, \quad (8)$$

$$\sigma = 0,076 \times M_{n(\text{ПП})} + 5,9. \quad (9)$$

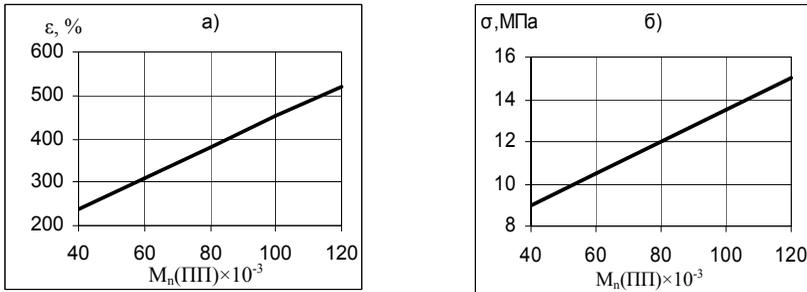


Рис. 3. Зависимости относительного удлинения и условной прочности при разрыве от среднечисловой молекулярной массы ПП рассчитанные по уравнениям 8 и 9

На рис. 3 изображены зависимости упруго-прочностных свойств смесей ПП/ЭПК = 50/50 от молекулярных характеристик полипропиленов при средних молекулярных характеристиках ЭПК.

Таким образом, показана корреляция характерных времен релаксации, определенных методом РДР, и молекулярных масс ( $M_n$  и  $M_w$ ), полученных методом ГПХ, для 3 модельных образцов, имеющих близкие ММР. Определены значения среднечисловой молекулярной массы и среднемассовой молекулярной массы для серии промышленных ПП, что позволяет повысить достоверность прогнозирования их перерабатываемости и эксплуатационных свойств. Показана возможность оптимизации характеристик смесевых композиций на основе ПП, используя оценки  $M_n$  и  $M_w$ , полученные методом РДР.

#### Литература

1. Брун, Е. Жидкостная хроматография полимеров: Настоящее и будущее / Е. Брун // Ж.Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева. - 2003. - Т. XLVII, №1. - С. 90-101.
2. Кимельблат, В.И. Релаксационные характеристики расплавов полимеров и их связь со свойствами композиций: монография / В.И. Кимельблат, И.В. Волков. – Казань.: КГТУ, 2006. – 188 с.
3. Ферри, Дж. Вязкоупругие свойства полимеров: пер. с англ./ Дж. Ферри; под ред. В. Е. Гуля. - М.: Изд. иностранной лит-ры, 1963. - 536 с.
4. Малкин, А.Я. Метод определения молекулярно- массового распределения по кривым течения расплава полимера / А.Я.Малкин // ВМС.- 1987. - Т. 29, № 10. - С. 2230с.
5. Дрейпер, Н. Прикладной регрессионный анализ / Н. Дрейпер, Г. Смит. - М.: Статистика, 1973, - 239 с.

УДК 541.64

**К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ АБСОЛЮТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ  
ПОЛИ(1,3,5-ТРИАЗИН-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ)<sup>1</sup>**

Г.В. Малков, А.В. Шагин, Е.О. Перепелицина, Я.И. Эстрин,  
Э.Р. Бадамшина

*Учреждение Российской академии наук  
Институт проблем химической физики РАН*

Ранее по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения на основе мономера типа АВ<sub>2</sub> – 2-азидо-4,6-бис-(проп-2-инилокси)-1,3,5-триазина, нами были синтезированы сверхразветвленные полимеры (СРП), содержащие в своем составе сопряженные 1,3,5-триазиновые и 1,2,3-триазольные циклы [1, 2]. Как показало исследование комплекса их физико-химических и физико-механических свойств [3, 4] эти полимеры представляют собой интересные объекты, как с научной, так и с прикладной точек зрения. Однако задача определения абсолютных молекулярных масс и дисперсности полученных полимеров была решена только сейчас. Это связано с тем, что для определения ММ сверхразветвленных полимеров методом эксклюзионной хроматографии необходимо использовать детекторы по светорассеянию, потому что гидродинамический радиус разветвленных макромолекул значительно меньше, чем у линейных молекул той же ММ, а значит и калибровочные зависимости ММ от времени удерживания, построенные по линейным стандартам, неприменимы для разветвленных полимеров. Однако даже использование детектора по светорассеянию не всегда позволяет точно измерить значения ММ [5]. В свою очередь, это обусловлено склонностью СРП к возникновению устойчивых межмолекулярных ассоциатов за счет взаимодействия большого числа концевых функциональных групп, а также взаимодействием между полярными функциональными группами макромолекул с сорбентом.

Поэтому настоящая работа посвящена разработке метода определения абсолютных молекулярных масс СРП, на примере сверхразветвленных поли(1,3,5-триазин-1,2,3-триазолов) (ТТСРП).

Исследования проводились с использованием хроматографа Waters GPCV 2000 (колонка PLgel MixedC, 7.6x300 мм), оснащенного многоуг-

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-12116-офи) и Программы ОХНМ №4.

ловым детектором по светорассеянию DAWN HELEOS II.

Показано, что при использовании в качестве элюента даже таких полярных растворителей, как N-метилпирролидон (МП) или ДМФА, образуются ассоциаты макромолекул ТТСРП с ММ вплоть до  $10^8$  вне зависимости от действительных значений ММ макромолекул, устойчивые к нагреву и действию ультразвука. В то же время, использование буферных растворов (в частности 1% р-ра LiCl в МП) позволяет определять абсолютные значения ММ ТТСРП вследствие уменьшения адсорбции макромолекул на сорбенте и разрушения межмолекулярных ассоциатов (молекулярного растворения) под действием электростатических сил отталкивания, возникающих при образовании комплексов  $[\text{ТТСРП-Li}_n(\text{МП})_m]^{n+}\text{Cl}_n^-$ .

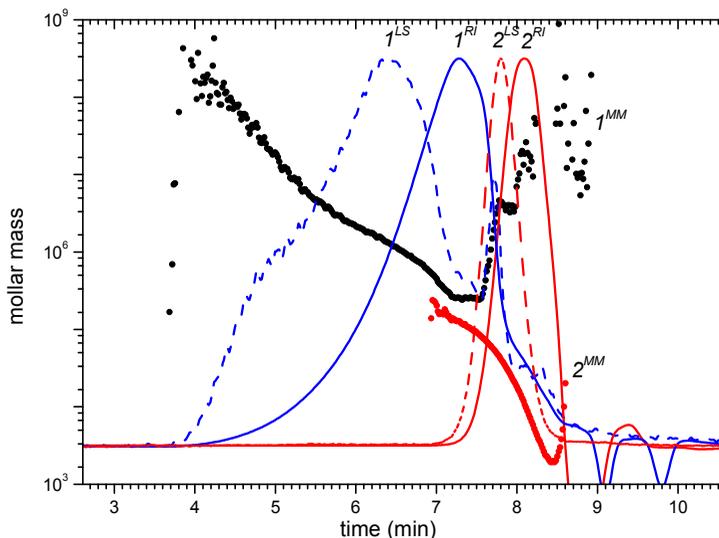


Рис. 1. Зависимость ММ от времени элюирования и ЭЖ-хроматограммы ТТСРП (● – значения ММ; -- – детектор по светорассеянию, LS; — — рефрактометрический детектор, RI), где 1 – элюент чистый МП; 2 – LiCl/МП

В качестве примера на рис. 1 приведено сравнение ЭЖ-хроматограмм одного и того же образца ТТСРП при элюировании в чистом МП и в LiCl/МП. Как упоминалось выше, в чистом МП существуют агломераты/ассоциаты молекул СРП, образовавшиеся за счет взаимодействия многочисленных функциональных групп, что и обеспечивает сдвиг хроматограммы в область высоких ММ (т.е. влево). Из приведенных хроматограмм следует, что ассоциаты макромолекул СРП

адсорбируются на сорбенте колонки (значительное увеличение абсолютных ММ в правой части хроматограммы при времени элюирования  $>7.5$  мин, кривая  $I^{MM}$ , рис. 1).

Сравнение расчетных и экспериментальных молекулярно-массовых характеристик полученных ТТСРП в зависимости от условий синтеза и хроматографирования с использованием детектора по светорассеянию приведено в табл. 1.

Таблица 1

ММР ТТСРП, полученных в массе

Номер образца Условия реакции	$\alpha$ , % (по $^1\text{H}$ -ЯМР)	$M_n$ расч $\times 10^3$	Элюент МП		Элюент LiCl/МП		
			$M_w \cdot 10^6$	$M_w/M_n$	$M_n \cdot 10^3$	$M_w \cdot 10^3$	$M_w/M_n$
1. 40 °С, 3 сут	80	1.2	19.2	1.6	2.8	11	3.9
2. 40 °С, 7 сут	81	1.2	13.2	2.6	4	11.5	2.9
3. 60 °С, 7 сут	89	2.3	3.3	2.9	4.6	12.6	2.7
4. 80 °С, 2 сут	95	4.6	2.7	2.8	5.5	15.2	2.8
5. 100 °С, 9ч	97	7.7	1.7	1.7	7.6	16.9	2.2

Из приведенных данных видно, что с увеличением температуры синтеза ММ продуктов возрастает, а значения индекса полидисперсности уменьшаются (элюент LiCl/МП), что можно объяснить протеканием внутримолекулярной циклизации или снижением реакционной способности «фокальных»\* азидных групп вследствие стерических затруднений (т.е. экранирование их разветвленными цепями макромолекул). Однако среднечисленная ММ, вычисленная по формуле:

$$M_n = (1/1 - \alpha) \cdot M_0,$$

где  $\alpha$ - конверсия;  $M_0$  – ММ мономера, близка или ниже экспериментальной  $M_n$ , что свидетельствует о малой доле внутримолекулярной циклизации. Завышенные значения экспериментальных ММ можно объяснить недостаточно точным определением вклада в ММР низкомолекулярных/олигомерных продуктов (как видно из рис. 1 кривая с рефрактометрического детектора уходит в область отрицательных значений при  $t_{\text{элюир}} > 8.7$  мин и обсчитать ее в этой области невозможно). Наряду с этим, не стоит забывать, что при высоких степенях превращения малые ошибки ЯМР-анализа при определении значения конверсии дают большой вклад в расчетные значения  $M_n$ .

\*Под «фокальными» группами понимаются функциональные группы А для мономера АВ<sub>2</sub>, принадлежащие центральному/начальному звену цепи молекулы СРП, с которого начинается рост молекулы СРП. Теоретически при отсутствии внутримолекулярной циклизации в каждой молекуле СРП должно остаться по одной «фокальной» группе.

Для ТТСРП, представленных в табл. 1, были рассчитаны параметры ММР по полистирольной калибровке (элюент LiCl/МП):  $M_w = 2500$  и  $M_w/M_n = 1.56$  (образец 1),  $M_w = 2600$  и  $M_w/M_n = 1.41$  (образец 2),  $M_w = 2880$  и  $M_w/M_n = 1.51$  (образец 3),  $M_w = 3100$  и  $M_w/M_n = 1.47$  (образец 4),  $M_w = 3400$  и  $M_w/M_n = 1.52$  (образец 5). На основании сопоставления этих значений с ММ, определенными с использованием детектора по светорассеянию (табл. 1), можно с уверенностью говорить о том, что синтезированные полимеры обладают *сверх*разветвленной структурой. Кроме того, полученные СРП характеризуются широкой функцией ММР, характерной для многих *сверх*разветвленных полимеров, получаемым по реакциям с участием мономеров типа АВ<sub>2</sub>.

Таким образом, можно сделать вывод, что разработанный подход использование при эксклюзионной хроматографии ТТСРП в качестве элюента буферных растворов солей (в частности LiCl) позволяет определять истинные значения молекулярных масс и полидисперсности триазин-триазольных *сверх*разветвленных полимеров. Можно ожидать, что данный подход применим для изучения ММР других полярных СРП.

#### Литература

1. Новые триазин-триазольные *сверх*разветвленные полимеры / Г.В. Малков, В.П.Лодыгина, А.В. Шагин и др. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. - 2007. - Т. 49, № 12. - С. 2211-2214.
2. *Сверх*разветвленные поли(1,3,5-триазин-1,2,3-триазолы): синтез и структура / Г.В. Малков, Т.В. Сырчикова, А.В. Шагин и др. // Структура и динамика молекулярных систем (электронный журнал [http://www.ksu.ru/sdms/3\\_2008.htm](http://www.ksu.ru/sdms/3_2008.htm)). - 2008. - № 3. - Статьи и обзоры. Часть А, Раздел 2. Синтез полимерных систем и динамика молекул. - С. 142-145.
3. Малков, Г.В. Синтез и исследование свойств *сверх*разветвленных полимеров, полученных по реакциям полициклоприсоединения: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06, 02.00.04 защищена 26.06.08; утв. 10.10.08 / Малков Г.В.; ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН. - М., 2008. - 25 с.
4. Synthesis and characterization of the nitrogen-rich hyperbranched polymers - poly([1,2,3]-triazole-[1,3,5]-triazine)s / G.V. Malkov, A.V. Shastin, Y.I. Estrin et al.// Propellants, Explosives, Pyrotechnics. - 2008. - V. 33. - № 6. - P. 431-436.
5. Structure characterization of hyperbranched poly(ether amide)s: I. Preparative fractionation / A. Lederer, D. Voigt, C. Causnitzer et al. // J. Chromatogr. - A. - 2002. - V. 976, № 1-2. - P. 171-179.

УДК 541.64; 541.65/654; 544.18

## АДДИТИВНЫЕ ПОЛИНОРБОРНЕНЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И СТРУКТУРА<sup>1</sup>

М.В. Москвичева, Ю.В. Костина, Г.Н. Бондаренко, К.Л. Маковецкий,  
В.А. Яковлев

*ИНХС им. А.В.Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., д.29*

В 60 гг. XX в. впервые был получен продукт аддитивной полимеризации норборнена – полинорборнен (ПНБ) с 2,3-присоединением мономерных звеньев в цепи [1]. Немногим позже появился ряд работ [2, 3], в которых при замене каталитической системы получали полимер с другими свойствами. Авторы этих работ приписывали полученным полимерам иную структуру: 2,7-присоединение мономерных звеньев в цепи полимера. Доказательства существования 2,7-ПНБ и идентификация 2,3- и 2,7-ПНБ в работах отсутствуют, по этой причине мало изучены свойства изоструктурных полинорборненов. Поэтому в настоящее время остро стоит вопрос о существовании и идентификации продуктов аддитивной полимеризации норборнена с 2,3- и 2,7-присоединением мономерных звеньев в цепи полимера, получаемых на разных каталитических системах (рис. 1).

ПНБ, синтезированные аддитивной полимеризацией, обладают комплексом свойств, обуславливающих интерес к использованию их в оптоэлектронике: хемо- и термостабильностью, прозрачностью, низким двулучепреломлением. ПНБ, имеющие триметилсилильные заместители, перспективны для мембранного газоразделения, т.к. имеют высокие значения газопроницаемости [4].

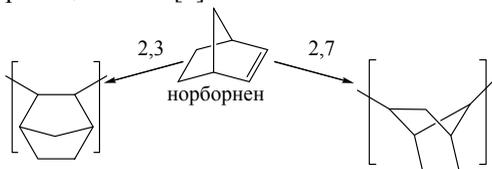


Рис. 1. Пути аддитивной полимеризации норборнена

В ИНХС РАН были синтезированы полинорборнены на разных каталитических системах:  $\text{Ni}(\text{Nf})_2 + \text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . Полученные полимеры различались по ряду свойств: различная раствори-

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ №1 2009г.

мость; способность по-разному удерживать остаточный растворитель при температуре выше температуры его кипения; газотранспортные свойства. Можно полагать, что полученные полимеры обладают различной структурой.

Изучение структуры полученных полинорборненов проводили сочетанием теоретических и экспериментальных методов колебательной спектроскопии. Экспериментальные исследования проводились на ИК-Фурье спектрометре IFS/66v/s (Bruker) в области  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ , теоретические – в программных пакетах: Gaussian03 (DFT/B3LYP (6-31+G(d, p))), MORAC (AM1), расчет конформаций полимерных цепей проводили в силовом поле MM2.

В ИК-спектрах ПНБ был найден ряд различий в областях  $900$  и  $1400 \text{ см}^{-1}$ . Для отнесения полос поглощения были рассчитаны теоретические ИК-спектры моделей полимеров. В качестве моделей были выбраны цепи, состоящие из четырех мономерных звеньев с 2,3- и 2,7-присоединением. Для оптимизированных моделей были получены профили поверхности потенциальной энергии, найдены барьеры вращения, области минимума потенциальной энергии и наиболее энергетически выгодные конформации. Соответствие экспериментальных и теоретических спектров ПНБ подтверждает правильность выбранных моделей для дальнейших теоретических квантовохимических расчетов. Отнесение полос поглощения, индивидуальных для каждого ПНБ, доказывает, что полимеры, синтезированные на Ni каталитических системах, имеют 2,3-тип присоединения, а полимеры, полученные с использованием Pd систем, являются полинорборненами с 2,7-присоединением мономерных звеньев.

2,3- и 2,7-ПНБ обладают необычным для углеводородных полимеров свойством: при формировании пленок полимеров из растворов в хлорбензоле остаточный растворитель регистрируется в пленках при температуре много выше его температуры кипения. С помощью высокотемпературной ИК-Фурье спектроскопии был исследован процесс десорбции хлорбензола из пленок полимеров. Анализ показал разную скорость десорбции остаточного хлорбензола из пленок индивидуальных 2,3- и 2,7-ПНБ. Так, при нагревании пленок до  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  хлорбензол десорбируется полностью из 2,3-ПНБ, а для 2,7-ПНБ при этой же температуре он еще присутствует в пленке (рис. 2).

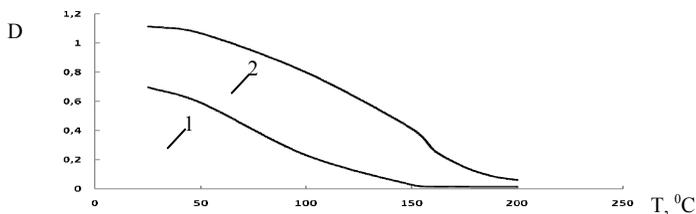


Рис. 2. Кривые десорбции хлорбензола из пленок 2,3- и 2,7-полиинорборненов при нагревании до 200°C: 1 – 2,3-ПНБ; 2 – 2,7-ПНБ

Для удаления остаточного растворителя пленки ПНБ были обработаны этиловым спиртом в течение 16 часов, в результате было установлено, что хлорбензол удаляется из пленок без изменения структуры полимеров (рис. 3.).

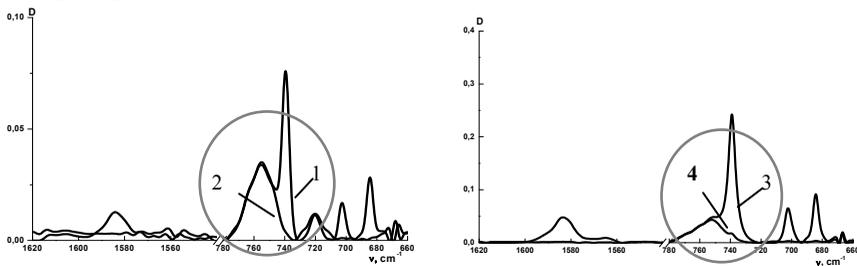


Рис. 3. Исследование десорбции хлорбензола из пленок 2,3- и 2,7-полиинорборненов путем выдерживания их в этиловом спирте: 1 – 2,3-ПНБ исходный; 2 – 2,3-ПНБ при выдерживании в спирте 16 часов; 3 – 2,7-ПНБ исходный; 4 – 2,7-ПНБ при выдерживании в спирте 16 часов

Для изучения механизма удерживания хлорбензола в пленках 2,3- и 2,7-ПНБ и элюирования его этиловым спиртом были проведены спектральные исследования смеси хлорбензол – этиловый спирт и теоретические расчеты возможных комплексов.

Анализ спектров смеси показал, что в системе возможно образование комплексов: максимумы полос поглощения в смеси ( $\nu_{\text{OH}}$ ,  $\nu_{\text{CH}}$ ,  $\nu_{\text{CCl}}$ ,  $\delta_{\text{C=CH}}$ ) смещались по сравнению с положением в исходных веществах на 4–10  $\text{cm}^{-1}$ . Было зарегистрировано и присутствие воды в смеси, причем максимум полосы поглощения  $\delta_{\text{HON}}$  также смещен в коротковолновую область спектра (1610→1658  $\text{cm}^{-1}$ ), из чего можно сделать вывод, что активное участие в комплексеобразовании принимает и остаточная вода.

В результате теоретических расчетов возможных комплексов системы «хлорбензол – вода – этиловый спирт» было установлено, что для

тройного комплекса  $C_6H_5Cl-H_2O-C_2H_5OH$  энергия комплексообразования  $|\Delta E|$  составляет  $\sim 31$  кДж/моль. В двойных комплексах  $C_6H_5Cl-C_2H_5OH$  значения  $|\Delta E|$  не превышают 6,5 кДж/моль, что соответствует слабым диполь-дипольным взаимодействиям. В двойных комплексах  $C_6H_5Cl$ -модель ПНБ расчеты так же показали наличие слабых диполь-дипольных взаимодействий с энергией взаимодействия  $|\Delta E|$  порядка 6 кДж/моль. При этом было установлено, что при комплексообразовании с полимером хлорбензол может располагаться перпендикулярно основной цепи ПНБ, а при комплексообразовании с этанолом – разворачиваться вдоль основной цепи.

Методами молекулярной механики для 2,3- и 2,7-ПНБ были рассчитаны конформации полимерных цепей, вид которых объясняет различный характер десорбции остаточного растворителя. Полимерная цепь 2,3-ПНБ закручена в 5/1 спираль с радиусом витка около 5-6 Å. Соответственно, упаковка таких цепей будет очень плотной с «полостями» малого размера, не пригодными по объему для размещения молекулы хлорбензола. А полимерная цепь 2,7-ПНБ закручена в 12/1 спираль с радиусом витка порядка 30 Å. Пространственная укладка таких цепей будет проходить с образованием «полостей» большого размера, в которых возможно размещение молекул хлорбензола, а их десорбция возможна из-за переориентирования молекул хлорбензола вследствие комплексообразования с системой этиловый спирт – вода.

#### Литература

1. Sartori G., Ciampelli F.C., Cameli N.// Chim. Ind. (Milan).- 1963. -Vol. 45, №12. - P.1478-1482.
2. Gaylord N.G., Mandal B.M., Martan M.// J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. - 1976. - V. 14. P.555-559.
3. Gaylord N.G., Deshpande A.B., Mandal B.M. et al.// J. Macromol. Sci. Part A. - 1977. - V. 11, №5. - P.1053-1070.
4. Truett W.L., Johnson D.R., Robinson J.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. -1960. - V. 82, № 9. - P. 2337.

УДК 541.12.038.2:536.75:536.728

## СТРУКТУРА КАРБОКСИЛИРОВАННОГО ПРОИЗВОДНОГО VOLTORN H2O-OH С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Ф.Х. Каратаева, М.В. Резепова, А.Р. Юльметов, А.Р. Гатаулина,  
М.П. Кутырева, Г.А. Кутырев

Казанский государственный университет, [farida.karataeva@ksu.ru](mailto:farida.karataeva@ksu.ru),  
[Mar-lynx@yandex.ru](mailto:Mar-lynx@yandex.ru)

Полифункциональные структурированные полимеры (в сочетании с их малой токсичностью) являются либо наноконтейнерами, либо нано-латформой, что обеспечивает выбор способа доставки специфически необходимых активных соединений и их последующую активность. Методом 1D и 2D спектроскопии ЯМР изучена структура карбоксилированного производного гиперразветвленного полимера (ГРП) Voltorn H2O-OH с малеиновым ангидридом (**1**) в растворе  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  (рис. 1).

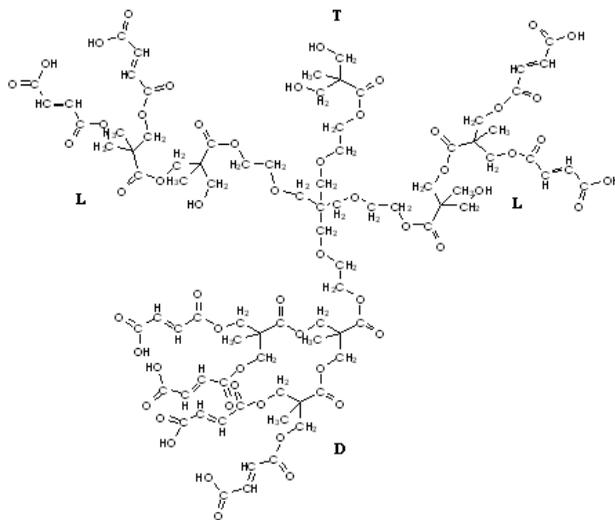


Рис. 1. Структура соединения **1**

Присоединение малеинового ангидрида к Voltorn H2O-OH приводит к терминальной функционализации соединения восемью карбоксильными группами [1], что подтверждается соотношением интегральных интенсивностей наиболее информативных в данном случае сигналов

метильных групп (D:L:T = 3:3:1) и четвертичных атомов углерода (D:L:T = 3:3:1) в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 2).

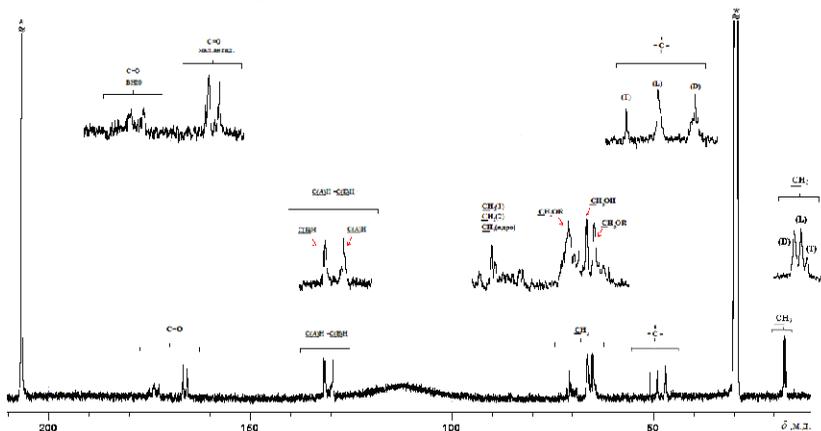


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  соединения **1** в растворе  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  ( $T = 318 \text{ K}$ )

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединения **1** (подобно таковым для исходного Voltorn H2O-OH [2,3] имеют сложный вид. Прежде всего, это касается сигналов большого количества метиленовых групп, разделенных на пять типов, но из-за подобия в ближайшем химическом окружении сгруппированных в две (рис. 3), и, соответственно, показывающих сигналы в двух резонансных областях.

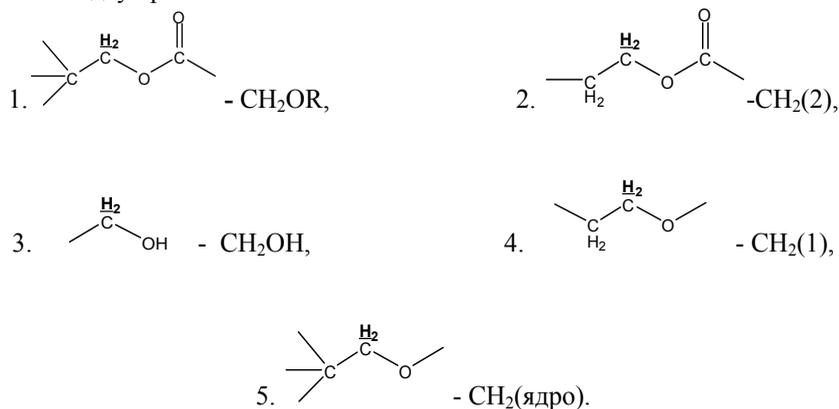


Рис. 3. Типы метиленовых групп в соединении **1**

Так, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  область  $\delta_{\text{H}}$  4,5-4,1 м.д. соответствует протонам групп  $\text{CH}_2\text{OR}$  и  $\text{CH}_2(2)$ , а область  $\delta_{\text{H}}$  3,83-3,30 м.д. – протонам групп  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2(1)$  и  $\text{CH}_2$  (ядро) полиола (рис. 3). Протоны группы  $\text{CH}_\text{A}=\text{CH}_\text{B}$  резонируют при 6,38 и 6,35 м.д. Суммарная интегральная интенсивность сигналов всех протонов групп  $\text{CH}_2$  соответствует их общему количеству в структуре **1** (рис. 1). Расхождение интегралов с количеством протонов во фрагменте  $\text{CH}_2\text{OR}+\text{CH}_2(2)$  и  $\text{CH}=\text{CH}$  связано, в частности, для последнего с присутствием сигнала группы  $\text{OH}$  в этой резонансной области (табл.).

Таблица

**Соответствие количества метиленовых протонов в структуре **1** и относительных интегральных интенсивностей в спектре ЯМР  $^1\text{H}$**

Количество протонов в соответствующих группах в структуре <b>1</b>	Количество протонов, вычисленных из соотношения интегральных интенсивностей
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OR} (24\text{H}) \\ \text{CH}_2(2) (8\text{H}) \end{array} \right\} (32 \text{H})$	<b>27,5H</b>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_2(1)+\text{CH}_2(\text{ядро}) (24\text{H})$	25H
$\text{CH}=\text{CH} (16\text{H})$	<b>8H</b>

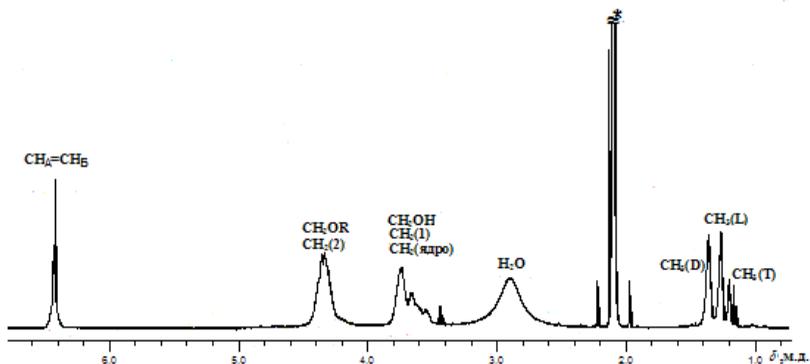


Рис. 4. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **1** в растворах  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  ( $T = 318 \text{ K}$ )

Аналогично, сигналы ядер углерода метиленовых групп в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 2) находятся в двух резонансных областях при  $\delta_{\text{C}} \sim 62-68$  м.д. и  $69-72$  м.д. Здесь (с учетом нахождения в данной области пяти видов групп  $\text{CH}_2$  с различным количеством ядер углерода в каждой) следовало ожидать появления пяти сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 1:1:1:1:3. Однако, из-за сложной спектральной картины,

вызванной наложением сигналов, однозначное отнесение линий в этой области оказалось невозможно, также как и индивидуальная идентификация сигналов протонов этих групп в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 4). Эксперименты по гетероядерной протон-углеродной корреляции HSQC и HMBSC позволили соотнести сигналы групп каждого типа в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . При этом были идентифицированы также сигналы групп  $\text{C}=\text{O}$ : три уширенных сигнала при  $\delta_{\text{C}}$  177,0-173,4 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей  $I=1:3:2$  принадлежат Boltorn H20-OH, а атомы углерода  $\text{C}=\text{O}$  фрагмента малеинового ангидрида резонируют в области  $\delta_{\text{C}}$  167,88-166,84 м.д. Сигналы атомов углерода фрагмента малеинового ангидрида  $\text{C}(\text{A})\text{H}=\text{C}(\text{B})\text{H}$  определены при  $\delta_{\text{C}}$  132,76 и 130,84 м.д.

#### Литература

1. Структура карбоксилированного производного Boltorn H20-OH. Данные одно- и двумерной спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  / Ф.Х.Каратаева, М.В. Резепова, А.Р.Юльметов и др. // Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей. - Вып. XV, Т. 1.- Йошкар-Ола: МарГТУ, 2008. – С. 267-270.
2. Изучение методом спектроскопии ЯМР (1D и 2D) структуры и характера ассоциаций гиперразветвленного полиэфира полиола Boltorn H20-OH / Ф.Х.Каратаева, М.В. Резепова, А.Р.Юльметов и др.// Учен. зап. Казан. унив-та. Сер. Естеств. науки.–2009.– Т. 151, Кн. 1. – С. 37-45.
3. Изучение методами спектроскопии ИК- и ЯМР (1D и 2D) структуры и характера ассоциаций гиперразветвленного полиэфира полиола Boltorn H20-OH /Ф.Х. Каратаева, М.В. Резепова, А.Р. Юльметов и др.// Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей. - Вып. XV, Т. 1.- Йошкар-Ола: МарГТУ, 2008. – С. 263-266.

УДК 541.12.038.2:536.75:536.728

## ПОЛЕЗНЫЕ ДВУМЕРНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ ЯМР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ. ПРОИЗВОДНОЕ ГРП VOLTORN H<sub>2</sub>O-COOH

Ф.Х. Каратаева, М.В. Резепова, А.Р. Юльметов

Казанский государственный университет, [farida.karataeva@ksu.ru](mailto:farida.karataeva@ksu.ru),  
[Mar-lynx@yandex.ru](mailto:Mar-lynx@yandex.ru)

Анализ спектров ЯМР гиперразветвленных полиолов (ГРП) сильно затруднен из-за большого количества в молекулах одноименных групп с близкими значениями химических сдвигов, приводящих к сильнейшему уширению сигналов [1]. В этом случае весьма полезными оказываются двумерные методики спектроскопии ЯМР, способствующие индивидуальной идентификации сигналов внутри одноименных групп ядер. На примере карбоксилированного производного ГРП Voltorn H<sub>2</sub>O-COOH с

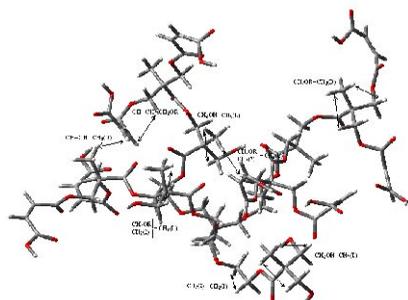


Рис. 1. Пространственная структура с учетом теоретического моделирования соединения 1

фрагментом малеинового ангидрида (1) обсудим данные двумерных экспериментов ЯМР (1D/2D корреляционные методики COSY, DEPT, HSQC, HMBC, NOESY, DOSY) в соответствии с теоретически рассчитанной (полуэмпирические квантово-химические расчеты, метод AM1,  $\Delta H$ -2300,95 ккал/моль) структурой (рис. 1).

Наибольшую трудность при отнесении сигналов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ГРП вызывают метиленовые группы как из-за большого количества в структурно эквивалентных и различающихся фрагментах, так и, в принципе, близости значений химических сдвигов групп CH<sub>2</sub>. [1].

Так, сигналы протонов соседних магнитно-эквивалентных групп CH<sub>2</sub> этоксилированного ядра ГРП были идентифицированы с помощью двумерного спектра COSY, в котором имеется 2 пары кросс пиков, характеризующих ССВ между протонами этих групп (рис. 2).

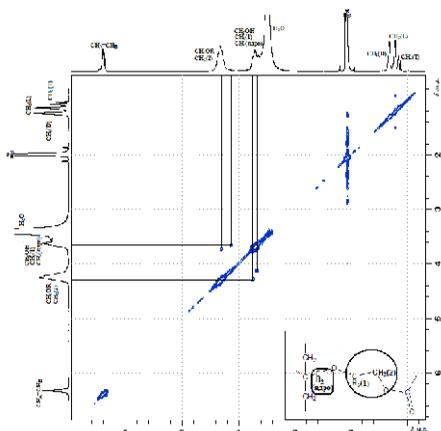


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  COSY соединения 1 в растворе  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

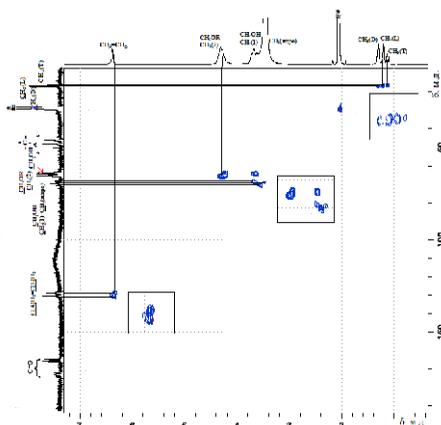


Рис. 3. Спектр ЯМР HSQC соединения 1 в растворе  $\text{CD}_3)_2\text{CO}$

Гетероядерный корреляционный эксперимент HSQC [2], в спектре которого (рис. 3) имеются кросс-пики между протонами и ядрами углерода, напрямую связанными друг с другом ( $^1J_{\text{C-H}}$ ), позволил соотнести сигналы в спектрах обоих ядер (KCCVB).

Для более полного анализа наиболее сложной части углеродного спектра – области метиленовых атомов углерода – был проведен эксперимент по гетероядерной протон-углеродной корреляции HMBС (рис. 4), где пары кросс-пиков соответствуют спин-спиновому взаимодействию протонов с ядрами углерода через 2-4 связи [2]. Действительно, здесь ядра углерода группы  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OR}$  имеют кросс-пики с протонами групп  $\text{CH}_2\text{OR}$  и  $\text{CH}_3(\text{D})$ ;  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$  - с протонами групп  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3(\text{L})$  и  $\text{CH}_3(\text{T})$ ;  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ (ядро) - с протонами  $\text{CH}_2(1)$  и  $\text{CH}_2(2)$ ;  $\underline{\text{C}}\text{H}_2(1)$  - с протонами  $\text{CH}_2$ (ядро) и  $\text{CH}_2(2)$ ;  $\underline{\text{C}}\text{H}_2(2)$  - с протонами  $\text{CH}_2(1)$  и слабые

кросс-пики с протонами  $\text{CH}_2\text{OR}$  и  $\text{CH}_2\text{OH}$ .

Кроме того, эксперимент HMBС позволил сделать отнесение сигналов следующих групп:

- четвертичных атомов углерода  $\text{C}^+$ : (D) имеет кросс пики с группами  $\text{CH}_2\text{OR}$  и  $\text{CH}_3(\text{D})$ ; (L) - с группами  $\text{CH}_2\text{OR}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\text{CH}_3(\text{L})$ ; (T) - с группами  $\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\text{CH}_3(\text{T})$ ;

- C=O малеинового ангидрида  $-C-CH_2O-C(O)-CH=CH-COOH$ : один из сигналов (166,84 м.д.) имеет кросс пик с группой  $CH_2OR$ . Одновременно это позволило соотносить сигналы и остальных атомов углерода данного фрагмента  $C-CH_2O-C(O)-C(A)H=C(B)H-COOH$ .

- сигналы C=O ВН20: (D) имеет кросс пики с группами  $CH_2OR$  и  $CH_3(D)$ ; (L) - с группами  $CH_2OR$ ,  $CH_2OH$  и  $CH_3(L)$ ; (T) - с группами  $CH_2OH$  и  $CH_3(T)$ .

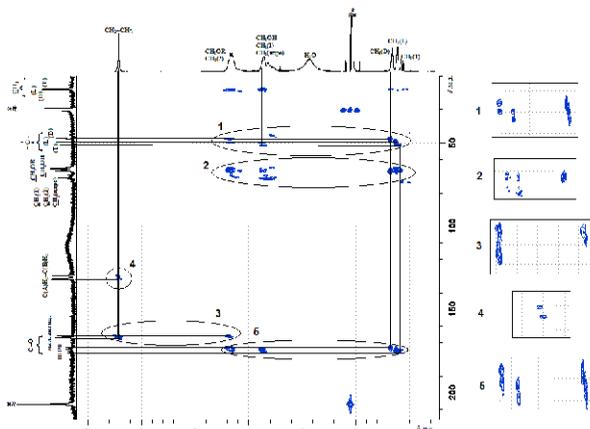


Рис. 4. Спектр ЯМР JMOD соединения 1 в растворе  $(CD_3)_2SO$

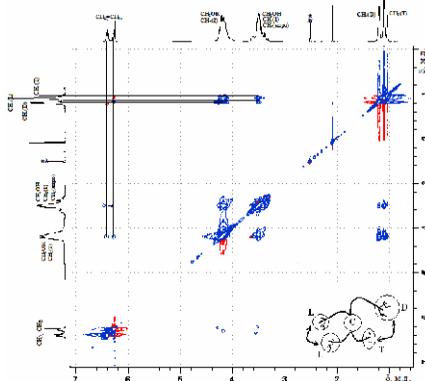


Рис. 5. Спектр ЯМР  $^1H$  NOESY соединения 1 в растворе  $(CD_3)_2SO$  ( $\tau_{mix} = 0,6$ )

Анализ наблюдаемых кросс-пиков между соответствующими группами ядер в спектре 2D ЯМР  $^1H$  NOESY (рис. 5) способствовал определению сближенных пар структурных фрагментов в ГРП 1 [сближены



УДК 541.183:532.64

## **ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ «ВОЛОКНО-СВЯЗУЮЩЕЕ» И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ<sup>1</sup>**

И.М. Карзов<sup>1</sup>, А.Ю. Алентьев<sup>1,2</sup>, Ю.Г. Богданова<sup>1</sup>, Ю.В. Костина<sup>2</sup>,  
А.В. Шапагин<sup>3</sup>, М.Ю. Яблокова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

<sup>2</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

<sup>3</sup>*Институт физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН*

Энергетические характеристики границы раздела фаз «волоконно-связующее», определяющие адгезию компонентов и, следовательно, распределение напряжений от полимерной матрицы к волокну при механической нагрузке, играют ключевую роль в обеспечении прочностных свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ) [1]. Поэтому определение межфазной энергии границы раздела волоконно-связующее с последующим расчетом работы адгезии открывает возможности прогнозирования прочностных свойств ПКМ и оптимизации подбора полимерных связующих для их создания.

На прочность адгезионного контакта помимо природы контактирующих фаз влияет ряд физико-химических факторов, в частности, реакции при отверждении и фазовый состав отвержденного связующего вблизи межфазной границы. Поэтому исследование физико-химических процессов, протекающих вблизи межфазной границы волоконно-связующее, крайне важно при выборе компонентов ПКМ.

В данной работе предложен подход к прогнозированию прочностных свойств ПКМ, основанный на изучении химического состава связующего вблизи межфазной границы методом ИК-Фурье спектроскопии, фазового состава связующего методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и определении работы адгезии связующего к волокну и модельным жидкостям методом смачивания.

Такое исследование в сочетании с определением прочности на разрыв проведено для микропластика – простейшей модели однонаправленного ПКМ. Армирующим элементом микропластика являлось углеволокно «УКН», а связующим - модифицированная эпоксिनволачная смола ЭНФБ (рис. 1).

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 07-03-00363а.

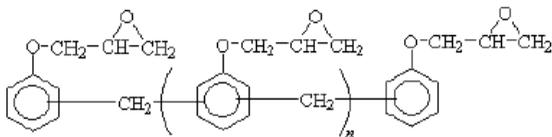


Рис. 1. Структура эпиксидного олигомера эпоксиноволачного связующего ЭНФБ

В качестве модификатора использовали полиамидокислоту (рис. 2) – прекурсор термопластичного полиимида, способную образовывать химические связи с ЭНФБ при отверждении.

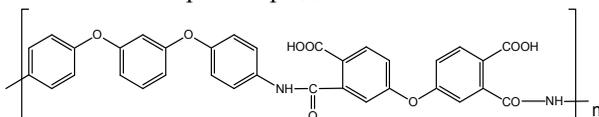


Рис. 2. Структура полиамидокислоты на основе резорцинового диамин и оксидифталового диангирида

Микропластики готовили по следующей методике [2]. Образцы волокна погружали в ванну для пропитки, заполненную растворами ЭНФБ с различным содержанием ПАК и затем медленно протягивали их через систему отжимных роликов. После этого, выдерживая образец волокна в натянутом состоянии, проводили отверждение композиции ЭНФБ-ПАК при 160 °С в течение 6 часов [3]. Прочность на разрыв (Р) образцов микропластика определяли по стандартной методике [2] на приборе «Tinius Olsen H5KS». Для каждого образца проводили 8-10 измерений.

Поверхностную энергию углеволокна и отвержденных полимерных связующих ( $\sigma_{SV}$ ), ее полярную ( $\sigma_{SV}^p$ ) и дисперсионную ( $\sigma_{SV}^d$ ) составляющие рассчитывали на основании измерений краевых углов натекания воды и этиленгликоля путем решения системы двух уравнений [4]:

$$\begin{cases} (1 + \cos\theta_{L1}) \sigma_{LV(1)} = 2(\sigma_{LV(1)}^d \sigma_{SV}^d)^{1/2} + 2(\sigma_{LV(1)}^p \sigma_{SV}^p)^{1/2}, & (1) \\ (1 + \cos\theta_{L2}) \sigma_{LV(2)} = 2(\sigma_{LV(2)}^d \sigma_{SV}^d)^{1/2} + 2(\sigma_{LV(2)}^p \sigma_{SV}^p)^{1/2}, & (2) \end{cases}$$

где  $\theta_{L1}$  и  $\theta_{L2}$  - краевые углы натекания тестовых жидкостей,  $\sigma_{LV(1)}^p$ ,  $\sigma_{LV(2)}^p$ ,  $\sigma_{LV(1)}^d$ ,  $\sigma_{LV(2)}^d$  – полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения тестовых жидкостей [5];  $\sigma_{SV} = \sigma_{SV}^p + \sigma_{SV}^d$ . Краевые углы тестовых жидкостей на волокне определяли по фотографии мениска, сделанной на оптическом микроскопе «OLYMPUS BX51» (увеличение в 200 раз),  $\theta_{L1}$  и  $\theta_{L2}$  на поверхности связующих определяли методом сидящей капли.

На основании полученных данных была рассчитана работа адгезии отвержденных образцов ЭНФБ с различным содержанием ПАК к углеволокну.

$$W_a = 2(\sigma_{\text{В}}^{\text{p}} \sigma_{\text{СВ}}^{\text{p}})^{1/2} + 2(\sigma_{\text{В}}^{\text{d}} \sigma_{\text{СВ}}^{\text{d}})^{1/2}, \quad (3)$$

где  $\sigma_{\text{В}}^{\text{p}}$  и  $\sigma_{\text{СВ}}^{\text{p}}$ ,  $\sigma_{\text{В}}^{\text{d}}$  и  $\sigma_{\text{СВ}}^{\text{d}}$  – полярные и дисперсионные составляющие удельной свободной поверхностной энергии волокна и связующего соответственно.

Поскольку  $\sigma_{\text{SV}}$  волокна часто бывает сложно определить экспериментально и, тем более, контролировать ее изменение в технологическом процессе, другим возможным и даже более универсальным способом прогноза прочностных свойств полимерных композитов может быть определение межфазной энергии и работы адгезии полимерных связующих к модельным системам, например полимер-жидкость ( $\sigma_{\text{SL}}$ ). Межфазную энергию можно также рассчитать на основании уравнений молекулярной теории смачивания. Однако при длительном контакте полимеров с жидкой средой рассчитанные таким образом значения межфазной энергии могут оказаться далеки от равновесных: при наличии у полимера лабильных функциональных групп возможна их переориентация в поверхностном слое. Поэтому для определения равновесных значений  $\sigma_{\text{SL}}$  необходимы специальные методики.

В данной работе в качестве модельных жидкостей (полярная и неполярная фазы) были использованы вода и октан. Межфазную энергию полимеров, уравновешенных с водой, на границе с водой  $\sigma_{\text{S(W)W}}$  и уравновешенных с октаном на границе с октаном  $\sigma_{\text{SO}}$  определяли по методике Рукенштейна [6].

Расчет  $\sigma_{\text{S(W)W}}$  проводили по уравнению:

$$\sigma_{\text{S(W)W}} = \{(\sigma_{\text{SW}}^{\text{p}})^{1/2} - (\sigma_{\text{W}}^{\text{p}})^{1/2}\}^2 + \{(\sigma_{\text{SW}}^{\text{d}})^{1/2} - (\sigma_{\text{W}}^{\text{d}})^{1/2}\}^2, \quad (4)$$

где  $\sigma_{\text{SW}}^{\text{p}}$  и  $\sigma_{\text{SW}}^{\text{d}}$  – полярная и дисперсионная составляющие удельной свободной поверхностной энергии полимеров, уравновешенных с водой;

$$\sigma_{\text{SW}}^{\text{p}} = (\sigma_{\text{W}} - \sigma_{\text{O}} - \sigma_{\text{OW}} \cdot \cos\theta_{\text{O}})^2 / 4\sigma_{\text{W}}^{\text{p}} \quad (5)$$

и

$$\sigma_{\text{SW}}^{\text{d}} = (\sigma_{\text{OW}} \cos\theta_{\text{O}} - \sigma_{\text{W}} \cdot \cos\theta_{\text{V}} + \sigma_{\text{O}})^2 / 4\sigma_{\text{O}}, \quad (6)$$

где  $\sigma_{\text{OW}} = 50,8 \text{ мДж/м}^2$  – межфазное натяжение на границе октан-вода,  $\sigma_{\text{W}}$  и  $\sigma_{\text{O}}$  – поверхностное натяжение воды и октана соответственно,  $\theta_{\text{O}}$  и  $\theta_{\text{V}}$  – краевые углы капель октана и пузырьков воздуха на поверхности образцов, уравновешенных с водой в течение 1 суток [6].

Значения  $\sigma_{\text{SO}}$  рассчитывали по уравнению:

$$\sigma_{SO} = \sigma_{SO}^d + \sigma_{SO}^p + \sigma_O - 2(\sigma_{SO}^d \sigma_O)^{1/2}, \quad (7)$$

где  $\sigma_{SO}^d \approx \sigma_{SV}^d$  – дисперсионная составляющая межфазной энергии; полимерная составляющая межфазной энергии полимера, насыщенного октаном, на границе с октаном  $\sigma_{SO}^p = (\sigma_{OW} \cos \theta_{WO} + \sigma_W - \sigma_O)^2 / 4\sigma_W^p$ , где  $\theta_{WO}$  – краевой угол капли воды на поверхности образца, уравновешенного с октаном в течение 1 суток [6].

Для изучения химических процессов, происходящих в системе ЭНФБ/ПАК при отверждении, использовали метод ИК-Фурье спектроскопии. ИК-спектры пленок отвержденных и неотвержденных образцов ЭНФБ/ПАК, нанесенных на алюминиевые пластинки, регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «IFS 66v/s» в области  $400-4000 \text{ см}^{-1}$  в режимах отражения и пропускания. Степень раскрытия эпоксидных групп ЭНФБ оценивали по уменьшению оптической плотности полосы поглощения при  $912 \text{ см}^{-1}$ , принимая исходное содержание эпоксидных групп за 100 %. Структурно-морфологическую организацию поверхности отвержденных образцов ЭНФБ/ПАК исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе «Jeol».

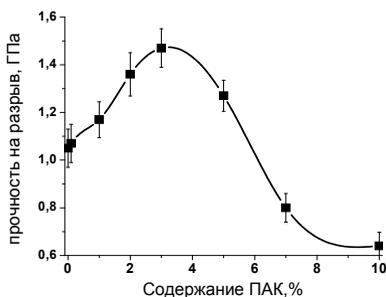


Рис. 3. Зависимость прочности на разрыв микропластика от содержания ПАК в ЭНФБ

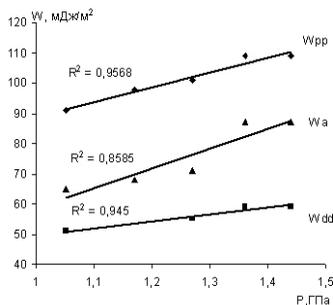


Рис. 4. Зависимость работы адгезии от прочности на разрыв микропластика на основе углеволокна

Зависимость прочности на разрыв микропластика от содержания модификатора имеет экстремальный характер с максимумом при содержании ПАК 3 % (рис. 3).

Для интервала концентраций ПАК (0-5 %) наблюдается хорошая корреляция работы адгезии связующего к углеволокну УКН (Wa) и модельным фазам (Wpp и Wdd) с прочностью микропластика на разрыв (рис. 4). Этот результат связан с фазовым разделением в системе ЭНФБ-

ПАК при отверждении при содержании ПАК  $\geq 5\%$ , что подтверждено методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 5).

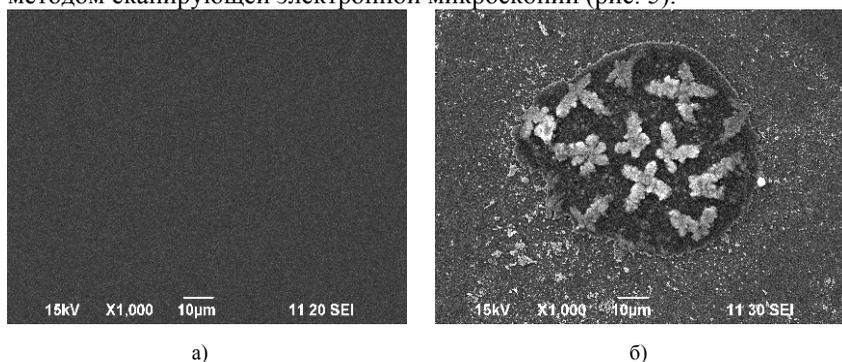


Рис. 5. Электронные микрофотографии отвержденных образцов ЭНС при содержании ПАК 3% (а) и 5% (б)

Методом ИК-Фурье спектроскопии на отражение показано, что экстремальный характер зависимостей работы адгезии и прочности на разрыв от содержания ПАК в ЭНФБ обусловлен максимальным участием амидогрупп ПАК в раскрытии эпоксидных групп ЭНФБ в приповерхностном слое при отверждении при  $C(\text{ПАК}) = 3\%$  (табл. 1).

Таблица 1

**Влияние концентрации модификатора (С) на степень раскрытия эпоксидных групп на поверхности отвержденных образцов ЭНФБ (ω)**

С, %	0-1	2	3	5	7-10
ω, %	7	41	53	38	7

Дальнейшее увеличение содержания модификатора приводит к снижению степени раскрытия эпоксидных групп из-за фазового разделения в системе ЭНФБ-ПАК при отверждении и имидизации ПАК.

Таким образом, составу связующего, обеспечивающему максимальную адгезию к волокну, соответствует оптимальная концентрация модификатора, не приводящая к фазовому разделению.

Корреляции значений работы адгезии полимерных связующих к волокну с прочностными характеристиками микропластика, результаты исследования фазового состава полимерной матрицы и химических процессов, протекающих при отверждении, указывают на перспективы использования предложенного нами подхода для экспрессного анализа различных композиций «полимер – наполнитель» и открывают возможности оптимизации выбора связующих при создании новых композиционных материалов.

Литература

1. Берлин, А.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. /А.А. Берлин. - С-Пб.: «Профессия», 2008. - 560 с. ISO 10618:2004(E).
3. Семенова, Е. Г. Основы моделирования и диагностики антенных устройств бортовых комплексов. / Е. Г Семенова. - С -Пб.: «Политехника», 2003. - 185 с.
4. Kaelble, D.H. Dispersion – polar surface tension properties of organic solids/ D.H. Kaelble // J. Adhesion. - 1970. - V.2. - P.66.
5. Прогнозирование биосовместимости полиолефинкетонов на основании энергетических характеристик их поверхностей / Ю.Г. Богданова, В.Д.Должикова, Г.П.Белов и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. -2008. - Т.49, № 5. - С.319.
6. Ruckenstein, E. Estimation of the equilibrium surface free energy components of restructuring solid surfaces / E.Ruckenstein, S.H. Lee // J. of Colloid and Int. Sci. -1987. - V. 120, № 1. - P.153.

УДК 678.067

## **НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА**

С.О. Ильин, С.В. Котомин

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

Эпоксидные пластики широко используются в различных областях техники и народного хозяйства. В данной работе исследована возможность повышения механических характеристик эпоксипластиков путем введения в состав эпоксидных связующих наночастиц различной природы. В качестве связующего использовали эпоксиаминную композицию на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и диаминодифенилсульфона, взятых в стехиометрическом соотношении. В качестве армирующих волокон использовали арамидное волокно СВМ и углеродное волокно УКН. В качестве наполнителей с наноразмерными частицами выступали модифицированный монтмориллонит (ММТ) марки Cloisite 30В, два вида углеродных нанотрубок (УНТ) с различной удельной поверхностью ( $>120 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $700\text{--}900 \text{ м}^2/\text{г}$ ), а также наноалмазы детонационного синтеза (НА). Наночастицы диспергировали в связующем механической мешалкой в течение 30 минут со скоростью 30000 об/мин.

Важной характеристикой связующих является адгезия к армирующим волокнам. Показана экстремальная зависимость адгезионной прочности полимер-волокно от концентрации наночастиц в связующем, измеренной по разработанному авторами методу вырыва комплексной нити из адгезионной ячейки в виде петли. В случае введения в связующее модифицированного ММТ прочность адгезионной связи к волокну СВМ возрастает на 33 %, при введении НА – на 25 %, а для УНТ – рост достигает 40 % от величины для ненаполненного связующего (рис. 1).

Также выявлено повышение прочности микропластиков из нити СВМ при введении наполнителя в связующее. Так, при 3% ММТ наблюдается повышение прочности на 10 %, а при том же содержании наноалмазов – на 8 %. В случае введения УНТ наблюдается экстремальное повышение прочности на 9 % по сравнению с ее величиной для ненаполненного связующего (рис. 2).

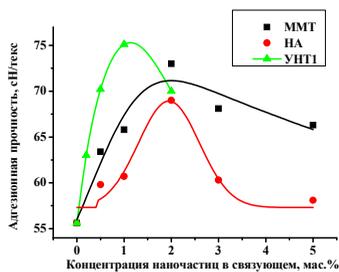


Рис. 1. Прочность адгезионной связи для нити СВМ

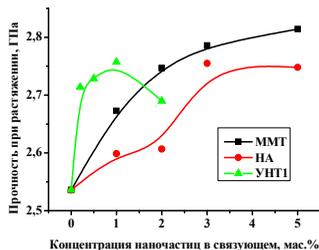


Рис. 2. Прочность микропластиков СВМ при растяжении

Важной стадией процесса взаимодействия связующего с армирующим волокном является смачивание волокон в условиях пропитки и растекания капли связующего по волокну при температуре отверждения. Низкая вязкость связующего и хорошее смачивание поверхности волокна способствует формированию прочной адгезионной связи волокно-матрица. При введении наночастиц в олигомерное связующее наблюдается повышение степени пропитки углеродного волокна по его длине до определенной концентрации частиц (рис. 3). Прочность при разрыве микропластиков возрастает аналогичным образом (рис. 4). Прирост прочности достигает 18 % для связующего с наноалмазами.

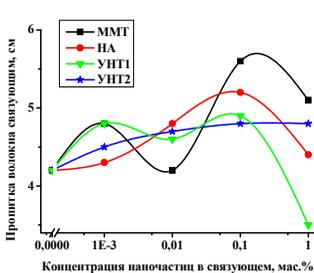


Рис. 3. Пропитка углеволокна связующим

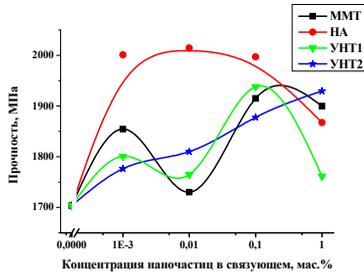


Рис. 4. Прочность при растяжении углеродных микропластиков

На графике зависимости относительного удлинения микропластиков при разрыве от содержания наночастиц наблюдается экстремальное снижение (за исключением системы наполненной HA) (рис. 5). Модуль упругости микропластиков заметно возрастает при низкой концентрации наночастиц, но при их содержании выше 0.01 % эти изменения незначительны (рис. 6).

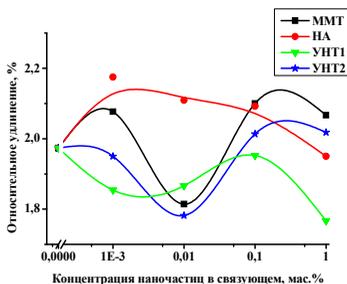


Рис. 5. Относительное удлинение углеродных микропластиков

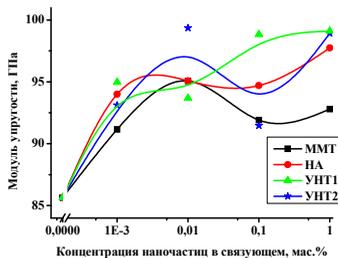


Рис. 6. Модуль упругости углеродных микропластиков

Таким образом, введение в эпоксидный олигомер наноразмерных частиц позволяет улучшить адгезионное взаимодействие волокна со связующим и повысить прочностные свойства пластиков на их основе.

Ударная прочность армированного пластика зависит от ударной вязкости связующего. Показано, что рост ударной прочности связующего в 3 – 4 раза происходит при увеличении содержания наполнителя в матрице до 2 – 3 % (рис. 7). Рост ударной вязкости может происходить как за счет прекращения роста микротрещин на наночастицах, распределенных в связующем, так и за счет расходования дополнительной энергии на отслаивание полимера от наночастиц в процессе разрушения образца.

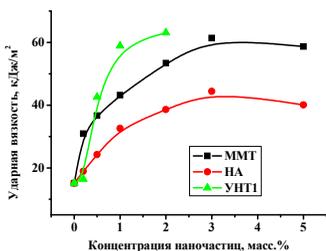


Рис. 7. Ударная вязкость связующего

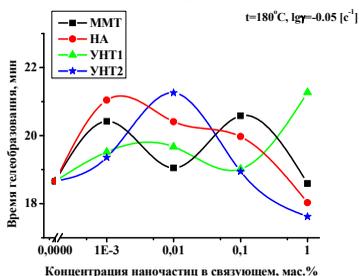


Рис. 8. Время гелеобразования связующего

Обнаружено, что введение наночастиц в матрицу связующего оказывает влияние на кинетику процесса отверждения. Результаты реокинетических исследований показали, что введение наполнителя задерживает начало гелеобразования системы (рис. 8). Это может свидетельствовать о замедлении процесса сшивки связующего. По данным ДСК, положение максимума пика тепловыделения реакции сдвигается в сто-

рону меньших времен, что указывает на ускорение отверждения (рис. 9). Общий тепловой эффект реакции сшивки при введении наночастиц возрастает (рис. 10), что характеризует более полное протекание процесса отверждения.

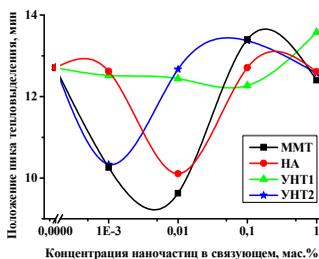


Рис. 9. Положение максимума пика тепловыделения реакции отверждения

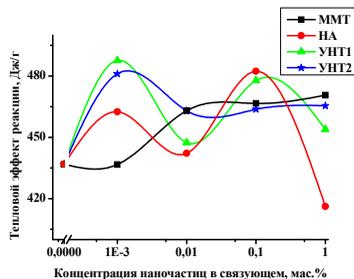


Рис. 10. Общий тепловой эффект отверждения

Ускорение отверждения при введении наночастиц может быть обусловлено различными факторами. Один из них – наличие на поверхности наночастиц функциональных групп, которые могут катализировать процесс раскрытия эпоксидного цикла при протонировании атомов кислорода гидроксильными группами, расположенными на поверхности наночастиц. Кроме того, ускорение отверждения может быть связано с ориентацией молекул олигомера в адсорбционном слое. Не исключено, что смещение точки гелеобразования системы обусловлено избирательной адсорбцией разных фракций олигомера на поверхности наночастиц, которая более эффективна для низкомолекулярных фракций. Тогда высокомолекулярные фракции олигомера с повышенной энергией активации химической реакции могут оказаться в удалении от наночастиц, образуя сплошность материала по объему.

Таким образом, модификация композиции наночастицами замедляет нарастание вязкости связующего при отверждении, что улучшает условия получения и переработки армированных пластиков. В то же время скорость и глубина протекания реакции отверждения возрастают, тем самым сокращая технологический цикл и способствуя повышению качества изделий.

Результаты исследований показали перспективность модификации добавками наночастиц эпоксидных связующих для повышения эксплуатационных свойств армированных пластиков и технологии их получения.

УДК 544.012

## **РАСТВОРИМОСТЬ И ДИФФУЗИЯ ФЕНОЛЬНЫХ НОВОЛАЧНЫХ СМОЛ В ПОЛИСУЛЬФОНЕ**

Е.В. Суровяткина, А.Е. Чалых

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*

Современной тенденцией развития полимерного материаловедения наряду с синтезом новых видов полимеров и модифицированием их различными наполнителями (волокнистыми, дисперсными) для улучшения эксплуатационных характеристик является получение новых смесевых полимер-полимерных конструкционных материалов с заданной фазовой структурой и фазовым составом.

При создании новых конструкционных полимерных материалов для электротехники, электроники, автомобилестроения, авиации и других отраслей промышленности в промышленности применяются композиции на основе термопластов (полисульфона, полистирола, поликарбоната и т.п.), модифицированных реактопластами.

Наиболее распространенным реакционноспособным модификатором термопластов являются эпоксидные олигомеры. Также с целью модификации термопластов могут быть использованы и новолачные фенолоформальдегидные олигомеры (НФФО).

Фенольные смолы представляют собой важный класс материалов широкого диапазона применения – от традиционных пластиков до материалов с высокими эксплуатационными характеристиками, применяемых для получения легких высокопрочных композиционных материалов космических летательных аппаратов устойчивых к УФ-облучению в вакууме, как теплоизоляционные материалы в судостроении, термостойкие электроизоляционные материалы в приборостроении, поплавковые изделия топливной аппаратуры, материалы для строительных многослойных конструкций, теплоизоляция трубопроводов для жидкостей и газов. Они обладают повышенными механической прочностью, теплостойкостью и размерной стабильностью.

Цели настоящей работы – изучение растворимости и диффузии фенольных новолачных смол различных молекулярных масс в полисульфоне.

В качестве объектов исследования использовали новолачные смолы (рис. 1) разных марок, выпускаемых нашей промышленностью, и олигомеры ПСФ (рис. 2) ( $M_n=2200$ ) с гидроксильными концевыми группа-

ми. Основные характеристики НФФО, используемых в данной работе, представлены в табл. 1.

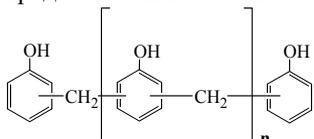


Рис. 1. Структурная формула НФФО

Таблица 1		
Олигомер	$M_n$	$T_{gs}, ^\circ C$
СФ-0121	570	28
СФ-2025	780	48
СФ-0112a	820	62
СФ-014	910	61

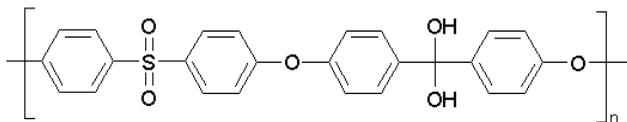


Рис. 2. Структурная формула полисульфона

Измерения проводили методом оптического клина в диапазоне температур от 20 °С до 200 °С. Предварительно были определены температурные зависимости показателей преломления ПСФ и НФФО, по которым были рассчитаны инкременты показателя преломления на полосу.

На рис. 3а представлена типичная интерферограмма зоны взаимодиффузии в системе ПСФ-НФФО, на которой можно видеть, что в бинарных системах наблюдается образование в зонах сопряжения фаз области с непрерывным изменением показателя преломления от одного компонента к другому, что свидетельствует о полной совместимости компонентов.

Изменение температуры (понижение или повышение) не изменяет характер концентрационного профиля - системы совместимы. Интересное исключение составляют системы, в которых в зоне взаимодиффузии наблюдается экстремальный характер изменения показателя преломления (рис. 3б). С повышением температуры экстремум менее выражен. Показано что этот эффект связан с изменением объема при смешении компонентов.

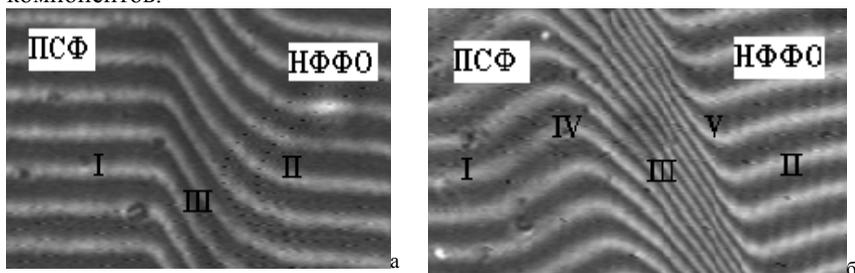


Рис. 3. Интерферограмма зоны взаимодиффузии системы ПСФ-СФ-0121 при 200 °С (а) и системы ПСФ-СФ-014 при 180 °С (б)

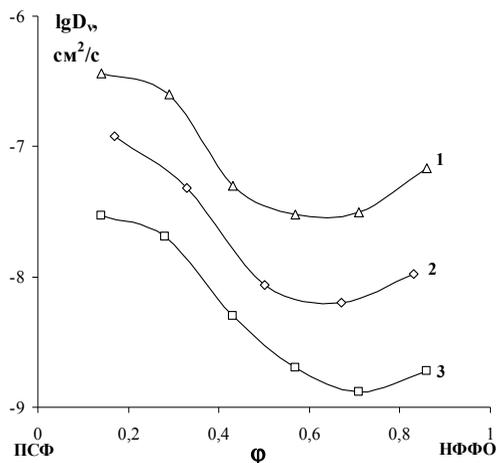


Рис. 4. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии систем ПСФ-СФ-014 при температурах: 1 – 200 °С, 2 – 180 °С, 3 – 160 °С

По полученным профилям рассчитаны коэффициенты диффузии компонентов. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии имеют минимум. При более высокой температуре минимум более выражен – в связи с этим можно ожидать, что при данной температуре в этой области составов наблюдается макрофаза.

В связи с необычным характером взаимодействия в системах, имеющих экстремальный характер изменения показателя преломления, было бы интересно рассмотреть поведение систем НФФО-ПСФ различной молекулярной массы.

#### Литература

1. Кноп, А. Фенольные смолы и материалы на их основе/ А.Кноп, В.Шейб; пер. с англ. Под ред. Ф.А. Шутова. – М.: Химия, 1983. – 280 с.
2. Чалых, А.Е. Диаграммы фазового состояния полимерных систем/ А.Е.Чалых, В.К.Герасимов, Ю.М. Михайлов. – М.: Янус-К, 1998. – 216 с.

УДК 678.01

## ТЕРМО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ В ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ СМЕСЯХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ С ТЕРМОПЛАСТАМИ<sup>1</sup>

Н.Ю. Будылин, А.В. Шапагин, А.Е. Чалых, А.А. Потеряев

*Институт физической химии и электрохимии РАН*

Одним из активно развивающихся направлений полимерного материаловедения является модификация реактопластов термопластами, например, эпоксидных полимеров – полисульфонами, полиэфиримидами, поликарбонатом, полистиролом и др. При этом весьма важной задачей является регулирование свойств композиций посредством создания требуемой фазовой структуры материала на стадии переработки смесевых композиций. Эта задача, в свою очередь, тесно связана с получением информации о растворимости и диффузии ингредиентов смесей как до начала процесса отверждения реактопласта, так и в процессе формирования пространственно-сшитых структур.

В настоящей работе на примере систем ЭО – ПСФ проведено комплексное исследование структуры и взаимодиффузии в системах эпоксидный олигомер – полисульфоны. Измерения проводились методами оптической интерферометрии в диапазоне температур от 20 до 220 °С и электронной сканирующей микроскопии (JEOL JSM 6490 LV). Объектам и исследования являлись ЭО с  $M_n$  380 (ЭД-20), ПСФ с  $M_n$  2200, 2700 и 5700 (рис. 1).

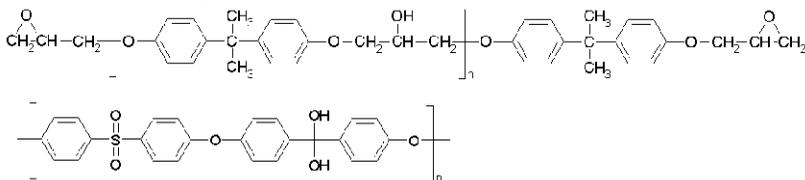


Рис. 1. Структурные формулы ЭО и ПСФ, соответственно

На рис. 2 представлены типичные интерферограммы зон взаимодиффузии совместимых (рис. 2, б) и частично совместимых (рис. 2, а) систем.

Смеси ЭО с полисульфонами с молекулярной массой (ММ) 2200-2700 полностью совместимы во всём концентрационном и температур-

<sup>1</sup>При финансовой поддержке грант РФФИ N08-03-00245.

ном диапазонах. В смесях ЭО с ПСФ с ММ 5700 при температурах ниже 160 °С наблюдается частичная совместимость. Показано, что эта система относится к классу систем с аморфным расслоением и ВКТС.

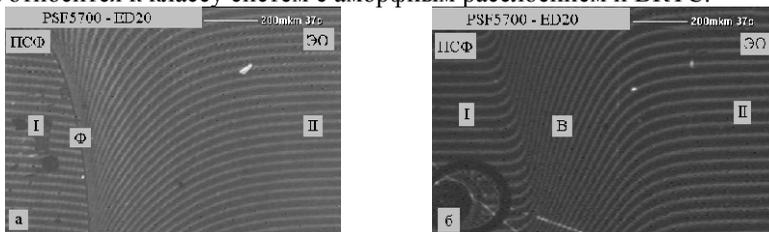


Рис. 2. Интерферограммы зон взаимодействия системы ПСФ  $M_n=5700$  – ЭД20 при 220 (а) и 140 °С (б)

По составам сосуществующих фаз построена обобщённая диаграмма фазовых состояний (ДФС) системы ЭД-20 – ПСФ (рис.3). Отметим, что в соответствии с теорией полимерных растворов Флори-Хаггинса-Скотта купол бинодали смещен в область концентрированных растворов ЭО.

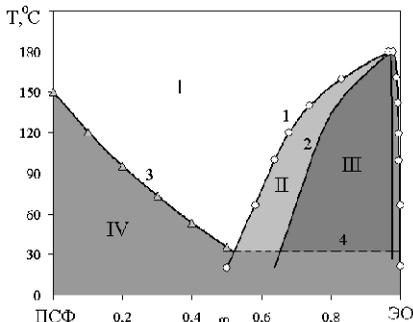


Рис. 3. Обобщённая диаграмма фазового состояния системы ЭД-20 – ПСФ ( $M_n=5700$ ), где 1 – бинодаль, 2 – спинопаль, 3 – изменения температуры стеклования смеси по Фоксу-Флори, 4 – температура стеклования фазы, обогащенной ПСФ, области: I – истинных растворов, II – метастабильных состояний, III – лабильная, IV – стеклообразного состояния системы

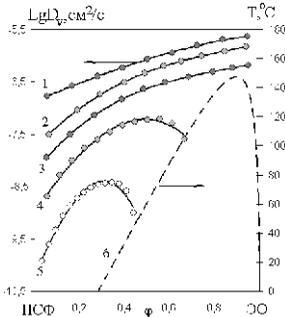


Рис. 4. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодействия  $D_v$  для систем ПСФ ( $M_n=5700$ ) – ЭД-20 при температурах 220 (1), 200 (2), 180 (3), 160 (4), 140 (5) °С, 6 – бинодаль

Установлено, что смешение компонентов исследованных систем подчиняется диффузионным закономерностям. На рис. 4 представлены концентрационные зависимости коэффициентов взаимодействия системы ЭД-20 – ПСФ ( $M_n=5700$ ) при различных температурах. Вид зависимостей определяются удалённостью фигуративных точек системы от критической температуры.

Понижение температуры ниже ВКТС приводит к появлению разрыва на концентрационной зависимости коэффициентов взаимодиффузии и снижению коэффициента по мере приближения состава раствора к бинарной кривой, поскольку в этой области концентраций существенный вклад в трансляционную подвижность вносит термодинамическая поправка, которая по мере приближения к спинодали стремится к нулю:

$$D_v \approx D_{\text{ЭО}}^* \frac{\partial \Delta \mu_{\text{ЭО}}}{\partial \varphi_{\text{ЭО}}},$$

где:  $\Delta \mu_{\text{ЭО}}$ ,  $D_{\text{ЭО}}^*$  - химический потенциал и парциальная подвижность ЭО в растворе, соответственно.

Данные результаты находятся в хорошем соответствии со структурно-морфологическими исследованиями. Исследованы структуры смесей после отверждения. На рис. 5 представлена микрофотография отверждённой системы ЭД-20 – ПСФ (5% ( $M_n=2200$ )) при  $T$  200 °С. Как было установлено ранее линейная система совместима во всём температурно-концентрационном интервале.

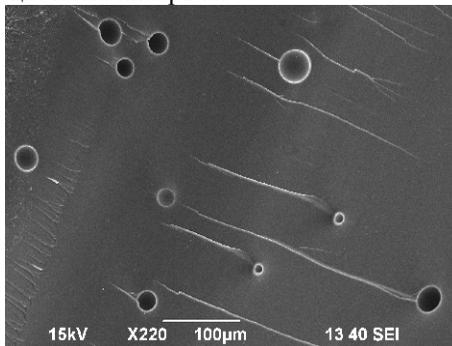


Рис.5. Микрофотография системы ПСФ – ЭД20 отверждённой при 200 °С

В результате химической реакции отверждения термодинамическая совместимость компонентов уменьшилась, что привело к попаданию исследуемой системы (5% ПСФ, 200 °С) в гетерогенную область и как следствие к фазовому распаду (рис. 5). Отметим, что определяющим в размере и распределении фаз являются значения коэффициентов диффузии в момент попадания системы в гетерогенную область.

Таким образом, для получения регулируемой фазовой структуры необходимо учитывать удалённость системы от гетерогенной области ДФС, коэффициенты взаимодиффузии линейной системы, эволюцию ДФС и коэффициентов диффузии в процессе химической реакции отверждения.

УДК 678.01

## **ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ В ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ ЭПОКСИ-ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНЫХ СМЕСЯХ<sup>1</sup>**

Н.Ю. Будылин, А.В. Шапагин, А.Е. Чалых

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*

В статье проведены модельные исследования, в результате которых была установлена эволюция фазовых равновесий в процессе формирования пространственно-сшитых структур в смесях диановых эпоксидных олигомеров и ПММА и установлена корреляция диаграмм фазовых состояний со структурами отверждённых композиций.

### **Экспериментальная часть**

В качестве одного из компонентов использовали набор аддуктов ЭД-20 (аЭО), полученных в результате реакции отверждения эпоксидного олигомера (ЭО) аминным отвердителем (МФДА), содержание которого варьировали в интервале от 5 до 40% от стехиометрического. Отверждение аЭО до полной конверсии по аминогруппам проводили при температуре 160 °С. В качестве второго компонента использовали линейный атактический ПММА с  $M_n=15 \cdot 10^3$ .

Основным методом исследования фазовых равновесий в широком диапазоне температур (от 20 до 200 °С) и составов ( $0 < \varphi < 1$ ) являлся интерференционный микрометод. Методика проведения эксперимента, обчёта интерферограмм и построения ДФС не отличалась от традиционной.

Фазовый состав смесей ЭО-ПММА исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6490 LV.

### **Результаты и их обсуждение**

Предварительными исследованиями установлено, что линейные эпокси-полиметилметакрилатные системы совместимы в широком молекулярно-массовом ( $M_n$  ЭО 380÷2500;  $M_n$  ПММА  $15 \cdot 10^3$ ÷ $920 \cdot 10^3$ ), температурном (20÷200 °С) и концентрационном ( $0 < \varphi < 1$ ) диапазонах.

При переходе от линейных ЭО к их аддуктам в зонах взаимодействия этих систем (рис. 1) наблюдаются однотипные изменения. Начиная с определенной степени конверсии ( $\alpha$ ), появляется фазовая граница,

<sup>1</sup>При финансовой поддержке грант РФФИ №08-03-00245.

отделяющая области диффузионного растворения аЭО в термопласте (I) и термопласта в частично-отвержденном аЭО (II). Установлено, что после образования геля фазовая граница раздела сохраняется при всех температурно-временных условиях проведения процесса взаимодиффузии вплоть до температур деструкции полимеров.

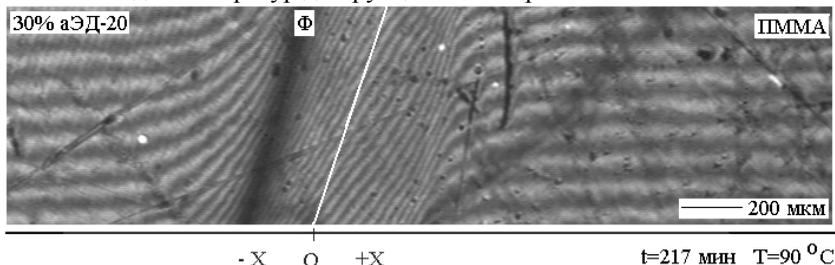


Рис. 1. Интерферограммы зон взаимодиффузии систем ПММА – адЭО

Дальнейшее увеличение  $\alpha$  приводит к уменьшению растворимости термопласта в аЭО и снижению размеров зоны I, т.е. уменьшению доли золь фракции. Отмечено, что описанные процессы взаимодиффузии в аЭО носят общий характер как для смесей с термопластами, так и растворителями, пластификаторами, олигомерами. Специфика проявляется лишь в количественных параметрах процесса: размерах зон взаимодиффузии, скорости перемещения изоконцентрационных плоскостей, численных значениях составов сосуществующих фаз, исходном состоянии смеси.

По составам сосуществующих фаз построены бинодальные кривые диаграмм фазового состояния смесей аЭО с ПММА, моделирующие фазовый распад на разных стадиях сшивания ЭО (рис. 2). Видно, что растворимость аЭО в термопластах возрастает с увеличением температуры, т.е. эти системы относятся к классу систем с ВКТС. Непосредственно зарегистрировать положение ВКТС удастся только для аддуктов с низкой степенью конверсии – до 0,4. При  $\alpha > 0,4$  ВКТС систем оказываются в области термодеструкции ПММА.

С ростом степени превращения ЭО размеры области гетерогенного состояния увеличиваются, а взаимная растворимость компонентов смесей уменьшается. В большей степени это проявляется на положении левой ветви бинодали, соответствующей растворимости аддукта ЭО в термопласте. Растворимость гомополимера в аддуктах ЭО (правая ветвь бинодали) изменяется в гораздо меньшей степени.

Из тенденции эволюции пограничных кривых диаграммы фазового состояния видно, что при  $\alpha \rightarrow 1$  (содержание отвердителя в композици-

ях близкое к стехиометрическому) следует ожидать полного расслоения системы на сосуществующие фазы близкие к чистым компонентам.

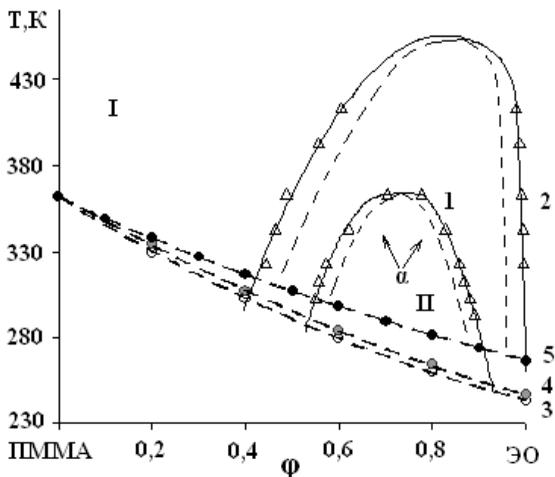


Рис. 2. Диаграммы фазовых состояний системы аЭО – ПММА. 1-2 – бинодали; пунктиром отмечены спинодали; 3-5 – концентрации зависимости температуры стеклования рассчитанные по Фоксу-Флори для степеней конверсии 3– 0, 4– 0,1, 5– 0,4. Области: I – истинных растворов, II – лабильная. Степени конверсии для бинодали 1– 0,3, а бинодали 2– 0,4. Стрелками указаны направления эволюции диаграмм с ростом степени конверсии

Прямым доказательством фазовых превращений композиций ПММА–ЭО–отвердитель являются полученные нами микрофотографии с образцов отвержденных смесевых композиций во всём концентрационном диапазоне: 5, 20, 40, 60 и 80 мас.% ПММА (рис. 3).

Их анализ показывает, что в области разбавленных по ПММА и ЭО растворах формируется структура типа матрица-включения, в то время как в средней области составов в процессе отверждения образуется структура взаимопроникающих фаз. При этом отметим, что в гетерогенную область с ростом степени конверсии первыми попадают смеси из средней области концентраций (40 и 50 %мас. ПММА), создавая условия для фазового распада при относительно высоких коэффициентах диффузии. Дальнейший ход химической реакции отверждения приводит к снижению коэффициентов диффузии и тем самым созданию условий для вторичного фазового распада.

Построены кривые распределения частиц дисперсных фаз по размерам. Показано, что в системах с малым содержанием модифицирующего компонента максимум кривых распределения находится в наноразмерной области от 5 до 100 нм. Разработан механизм формирования дисперсной системы с учетом эволюции бинодальных кривых и изменения трансляционных коэффициентов диффузии.

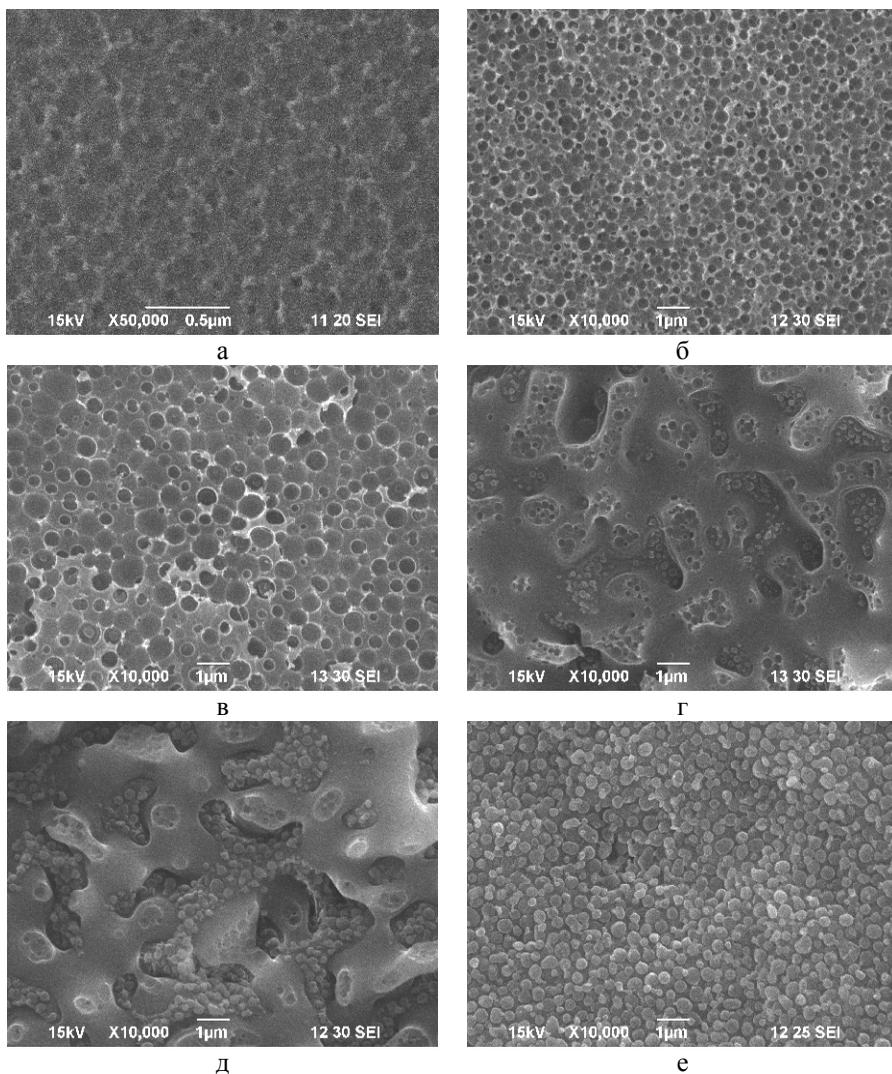


Рис. 3. Микрофотографии отверждённых при 160 °С систем ЭД-20 – ПММА с концентрацией ПММА: 5 (а), 20 (б), 30 (в), 40 (г), 50 (д) и 80 %мас. (е).

УДК 54-185: 541.68

**ВЛИЯНИЕ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ  
ФАКТОРОВ НА НОВЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ  
ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ<sup>1</sup>**

К.Б. Вернигоров<sup>1)</sup>, А.Ю. Алентьев<sup>1),2)</sup>, Ю.В. Костина<sup>2),1)</sup>,  
А.В. Шапагин<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

<sup>2)</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

<sup>3)</sup>*Институт физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН*  
[konstantin\\_verni@mail.ru](mailto:konstantin_verni@mail.ru)

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе углеродных, минеральных и полимерных волокон широко используются в современной авиакосмической промышленности. В качестве полимерного связующего в производстве ПКМ для космических аппаратов в России используют эпоксиноволачное связующее ЭНФБ. Для создания ПКМ с улучшенными механическими характеристиками. В МГУ имени М.В. Ломоносова ведутся работы по модификации полимерного связующего ЭНФБ. В данной работе в качестве модификатора использовали полиамидокислоту (ПАК) на основе резорцинового диамина и оксидифталевого дианггирида – прекурсор термопластичного полиимида (ПИ).

Известно, что модифицирование полимерных связующих термопластичными ПИ и их прекурсорами (ПАК) приводит к увеличению модуля упругости и термостойкости ПКМ, в том числе за счет соотверждения связующего амидными и кислотными группами ПАК [1]. Нами было установлено, что введение в матрицу ЭНФБ полиамидокислоты приводит к одновременному увеличению модуля упругости и прочности на разрыв у ПКМ на 15-30% [2].

Для определения потенциальной возможности использования ПКМ на основе предложенного модифицированного связующего в авиакосмической технике, помимо механических характеристик необходимо знать его устойчивость к воздействию экстремальных эксплуатационных факторов космического пространства, вызывающих деструкцию полимерных материалов, например, воздействие ионизирующих излучений, тяжелых частиц и кислородной плазмы. Облучение катионами аргона, имитирующими действие тяжелых частиц, протонами различных энергий и кислородной плазмой, имитирующей действие атомар-

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 09-08-00973-а.

ного кислорода, было проведено на экспериментальных стендах при НИИЯФ МГУ

Данные электронной сканирующей микроскопии показали, что при содержании модификатора в эпоксидной смоле до 5% масс. происходит отверждение ЭНФБ–ПАК и образование однофазной системы. Методом ИК-Фурье спектроскопии было установлено, что при таком содержании ПАК наблюдается максимальная степень раскрытия эпоксидных циклов в приповерхностном слое полимерной матрицы, что свидетельствует о поверхностной активности молекул ПАК [3]. При увеличении содержания модификатора свыше 5% в системе начинается фазовое разделение, при котором ПАК дегидроциклизуется до ПИ, который выделяется в отдельную фазу. Фазовое разделение способствует накоплению внутренних напряжений в полимерной матрице, что приводит к ухудшению механических свойств ПКМ.

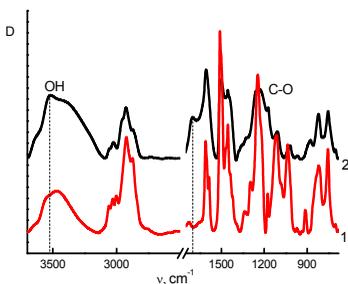


Рис. 1. ИК-спектры эпоксидного связующего протонами с энергией 1.5 МэВ ЭНФБ до (кривая 1) и после (кривая 2) облучения

При воздействии на полимерные пленки протонов с энергией 1.5 МэВ в ИК-спектрах после облучения образцов ЭНФБ (рис. 1) были зарегистрированы изменения, свидетельствующие о протекании процессов деструкции в исследуемой полимерной системе. Для ПИ подобных процессов не было отмечено, а для ЭНФБ–ПАК аналогичные изменения хоть и были зарегистрированы, но значительно меньшие, чем для исходного ЭНФБ.

Это подтверждает высокую устойчивость ПИ и их прекурсоров к воздействию ионизирующих излучений, а для модифицированного связующего такая высокая устойчивость модификатора может способствовать повышению устойчивости всей полимерной композиции в целом.

На фотографиях поверхностей связующих, полученных сканирующей электронной микроскопией, отчетливо видно, что после бомбардировки  $Ag^+$  повреждения поверхностей модифицированного связующего ЭНФБ–ПАК менее проникающие, чем у ЭНФБ, для которого области повреждения имеют более очерченные границы. Диаметр этих областей

эквивалентен диаметру пучка катионов аргона, подаваемого на поверхность полимера в процессе облучения

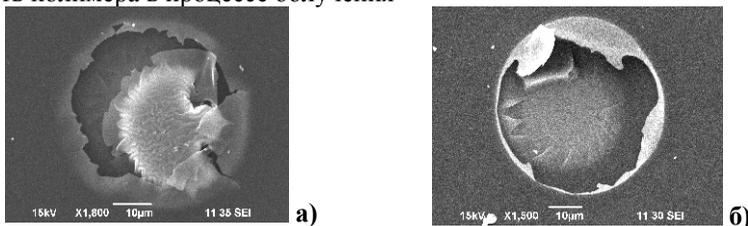


Рис. 2. Электронные фотографии поверхностей ЭНФБ (а) и ЭНФБ-ПАК (б) после облучения катионами аргона

Основным фактором, инициирующим деструкцию полимерных материалов в космическом пространстве на низких околоземных орбитах, является воздействие потока атомарного кислорода. В нашей работе мы моделировали воздействие атомарного кислорода облучением пленок связующих кислородной плазмой на магнетоплазмадинамическом ускорителе.

После облучения образцов полимерных пленок по изменению их масс были рассчитаны коэффициенты эрозии исследуемых связующих (табл. 1).

Таблица 1

Оценка коэффициентов эрозии исследуемых связующих к воздействию атомарного кислорода

Полимер	$\Delta m$ , мкг	R, г/атом О	R/R(ЭНФБ)
<b>Режим облучения №1 (100 мин.)</b>			
ЭНФБ	$134 \pm 2$	$1,62 \cdot 10^{-22}$	1,00
ЭНФБ-ПАК	$182 \pm 17$	$1,2 \cdot 10^{-22}$	0,77
<b>Режим облучения №2 (30 мин.)</b>			
ЭНФБ	$60 \pm 8$	$2,18 \cdot 10^{-22}$	1,00
ЭНФБ-ПАК	$32 \pm 4$	$1,45 \cdot 10^{-22}$	0,66
ПИ	$20 \pm 1$	$0,72 \cdot 10^{-22}$	0,33

ЭНФБ-ПАК демонстрирует меньшие потери массы, а, следовательно, меньший коэффициент эрозии. Введение в полимерную матрицу 5% ПАК позволяет понизить коэффициент эрозии в среднем на 30 %.

В ИК-спектрах образца эпоксидного связующего ЭНФБ, зарегистрированных после облучения полимерных пленок кислородной плазмой, было отмечено появление новых полос поглощения, которые можно отнести к колебаниям NH и C=O связей в амидогруппе. Изменение в области поглощения колебаний ароматических циклов свидетельствует об изменении их конформационных состояний, происходящих, предпо-

ложительно, в результате деструкции полимерных цепей. В ИК-спектрах образцов модифицированного эпоксидного связующего образование амидных групп отмечено в следовых количествах, что, предположительно, объясняется экранирующим действием структурных фрагментов ПАК, находящихся в поверхностном слое полимера. При анализе ИК-спектров образцов ПИ, зарегистрированных до и после облучения, не было замечено существенных изменений, что свидетельствует о высокой устойчивости данного ПИ к окислению при действии кислородной плазмы, имитирующей воздействие потока атомарного кислорода.

На фотографиях (рис. 3), полученных электронной сканирующей микроскопией, видно, что для всех полимеров поверхность приобретает структуру типа «ковровой ворс», что согласуется с литературными данными по травлению полимеров атомарным кислородом [3]. Однако в случае модифицированного эпоксидного связующего деструкция поверхности заметна в меньшей степени.

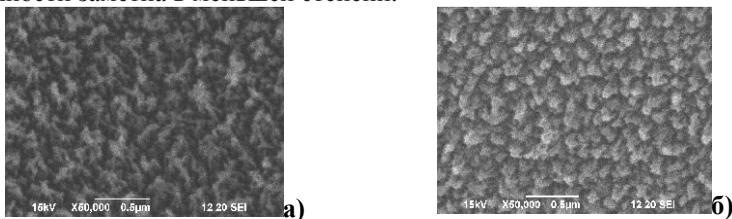


Рис. 3. Электронные фотографии поверхностей ЭНФБ (а) и ЭНФБ-ПАК (б) после облучения кислородной плазмой

Таким образом, установлено, что полимерная композиция ЭНФБ-ПАК проявляет повышенную устойчивость к воздействию ряда экстремальных эксплуатационных факторов, характерных для космического пространства.

#### Литература

1. Най J.N., Woodfine B., Davies M. // High Perf. Polym. - 1996. - №8. - P.335.
2. Яблокова М.Ю., Дашкова А.С., Вернигоров К.Б. и др.// Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов докладов. - Йошкар-Ола: МарГТУ. - 2008. - С. 15.
3. О механизме возникновения шероховатости поверхности полимерных материалов при анизотропном травлении пучком быстрого атомарного кислорода / В.В.Матвеев, А.П.Никифоров, В.Е.Скурат и др. // Химическая физика. - 1998. - Т. 17, №4. - С. 120-128.

УДК 678.01.016

## МОДИФИКАЦИЯ ЧАСТИЧНО ВУЛКАНИЗОВАННЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ РЕЗОРЦИНОВОЙ СМОЛОЙ<sup>1</sup>

С.В. Чагаев, И.Н. Мусин, В.И. Кимельблат

*Казанский государственный технологический университет*  
[chagaev.sergey@mail.ru](mailto:chagaev.sergey@mail.ru)

Хорошо известно, что органические полимеры, особенно полиолефины, плохо совмещаются с неорганическими наполнителями. Одним из путей улучшения взаимодействия компонентов в наполненной полимерной системе является использование модифицирующих добавок. Для улучшения взаимодействия полимеров, в частности резин, с наполнителями и армирующими кордами применяют органосиланы, ПАВ, органотитаны, алкилфеноло-формальдегидные, резорциновые смолы (РУ, Яррезин А, Амберол ST-137x) и другие дорогостоящие агенты, которые модифицируют поверхность субстрата [1].

В качестве объектов исследования выбраны композиции на основе полиэтилена низкой плотности и тройного этилен-пропиленового каучука, наполненные белой сажей.

В качестве модификатора использовали новую, потенциально экономичную смолу АП-У. Модификатор АП-У представляет собой алкилрезорциновую смолу, алкенилированную пипериленом. Смола АП-У, получалась реакцией алкенилирования алкиреза-1 (фракция алкилрезорцинов с температурой кипения 275 - 290 °С, содержащая примерно 55% 5-метилрезорцина) пипериленом в присутствии кислотного катализатора и с последующей конденсацией реакционной смолы уротропином [2]. Формула смолы АП-У приведена на рис. 1.

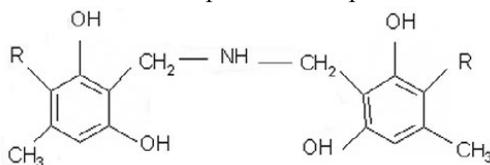


Рис. 1. Формула смолы АП-У, где R – остаток пиперилена

С целью улучшения эксплуатационных показателей композиций можно применять частичную сшивку. Частичную сшивку осуществляли

<sup>1</sup>Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации №МК-4519.2009.3.

стандартной серной вулканизирующей системой, варьируя её дозировки.

Ранее выполненные работы показали возможность существенно повысить физико-механические показатели полиолефиновых композиций при модификации смолой АП-У [3]. Представлялось интересным изучить совместное влияние частичной сшивки и модификатора АП-У на свойства композиций.

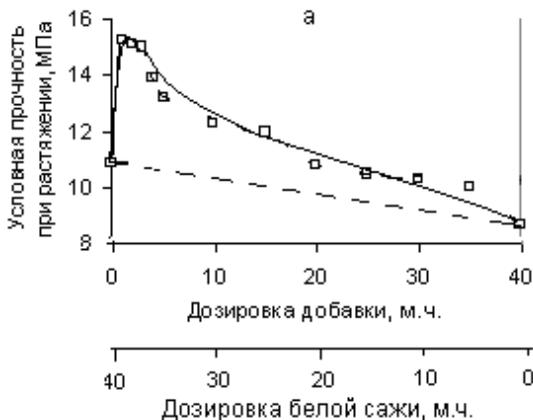
В работе использовался полиэтилен ПВД 15803-020, каучук СКЭПТ-70, наполнитель белая сажа БС-100. Каучук и пластик брались в соотношении 1:1. Исследуемые композиции получали смешением в пластикордере «Brabender» при температуре 150 °С.

В качестве критериев эффективности адгезионной добавки выбраны упруго-прочностные показатели и долговечность в условиях статического нагружения.

Прочность композиции при растяжении определяли на разрывной машине Tensometr T10 Monsanto. Испытания на долговечность проводились на специальном стенде при температуре 70 °С и нагрузке 0,4 МПа, все разрушения носили квазихрупкий характер.

Представляется принципиально важным, что долговечность в условиях квазихрупкого разрушения зависит от концентрации проходных цепей между элементами морфологической структуры, поэтому время до разрушения может служить мерой концентрации проходных цепей.

На первой стадии работы определяли оптимальное соотношение наполнителя и модификатора. На рис. 2 приведены зависимости свойств полимеров от соотношения модификатора и наполнителя. Полученные закономерности можно интерпретировать как синергизм наполнителя и модификатора.



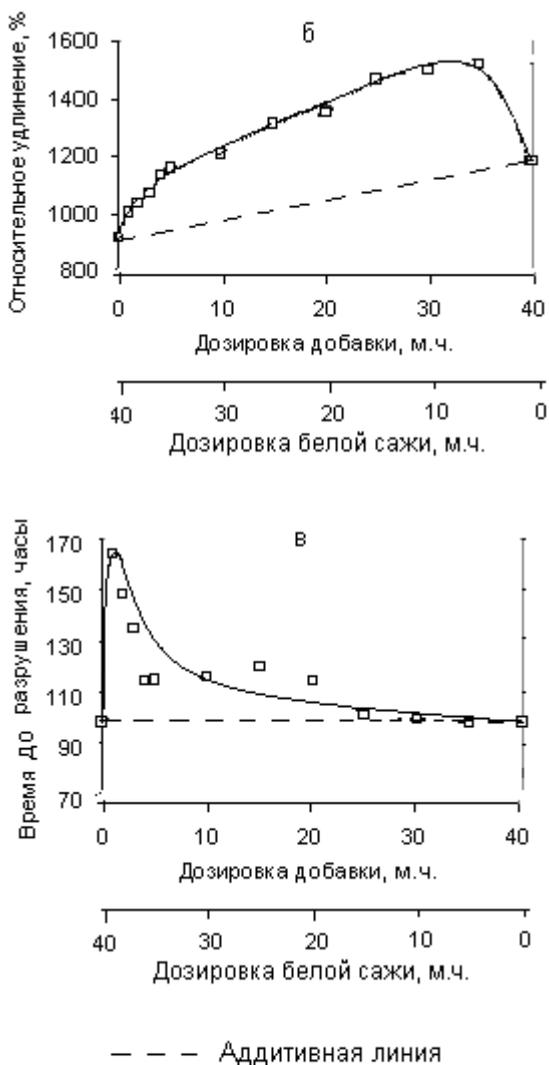


Рис. 2. Прочность (а), относительное удлинение (б), долговечность (в) наполненных модифицированных композиций

Адгезионная добавка пластифицирует полимер, поэтому относительное удлинение увеличивается с ростом концентрации добавки. Время до разрушения и прочность имеют экстремальные зависимости в

области соотношения модификатор адгезии/наполнитель 1/19 -1/9. Для достижения устойчивого эффекта выбрано соотношение 1/15, что согласуется с ранее полученными данными [3].

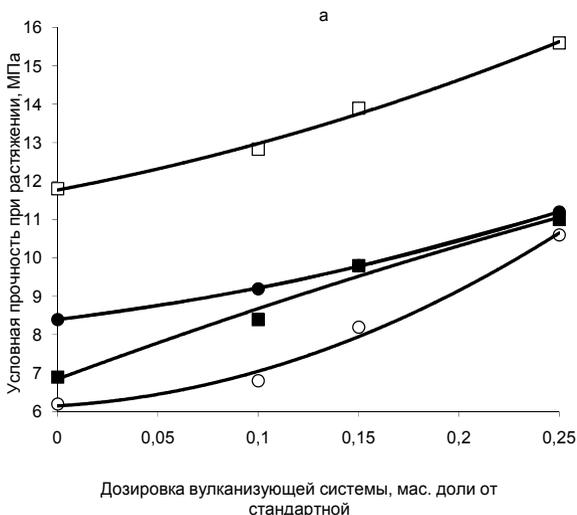
Объяснением синергического эффекта, наблюдаемого в исследованных композициях, является улучшение взаимодействия на границе раздела фаз полимера и наполнителя, причем в качестве полимерной фазы, содержащей наполнитель, наиболее вероятна каучуковая фаза [4]. В результате усиливающее действие наполнителя проявляется в полной мере.

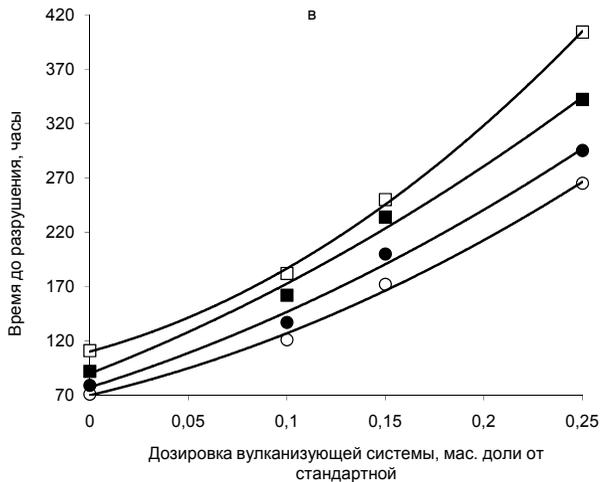
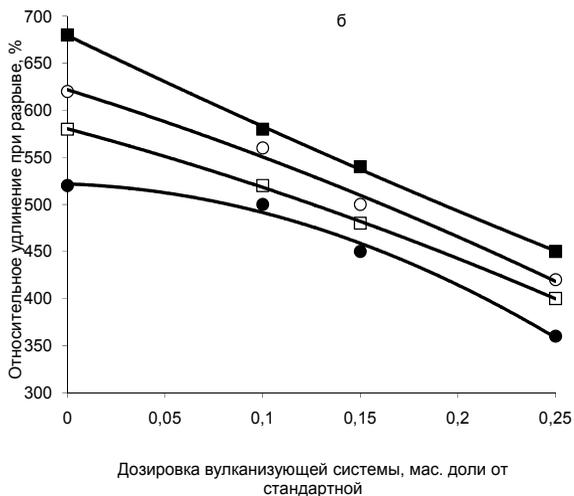
На второй стадии работы модифицировали частично сшитые композиции. Модификатор вводили во время смешения композиции.

Дозировки серной вулканизирующей системы варьировались в пределах 0,1-0,25 масс. доли от стандартной дозировки.

На рис. 3 представлены зависимости прочности (а), относительного удлинения (б), и долговечности (в) композиций в зависимости от содержания наполнителя и дозировки серной вулканизирующей системы.

Из рисунка видно, что модификация смолы АП-У ненаполненных сшитых композиций позволяет увеличить прочность и удлинение до 15%, долговечность до 20%. Этот эффект, возможно, связан с тем, что модификатор АП-У благодаря двойным связям в пипериленовом радикале участвует в процессах сшивки.





○ — Без модификатора      ■ — С модификатором  
 ● — Без модификатора + 20% мас. БС-100      □ — С модификатором + 20% мас. БС-100

Рис. 3. Свойства композиций в зависимости от содержания наполнителя и дозировки вулканизирующей системы

Модификация наполненных белой сажей сшитых композиций увеличивает прочность до 45%, удлинение до 15%, долговечность до 60%. Совместное использование смолы АП-У и частичной сшивки увеличивает прочность в 2,5 раза, долговечность в 5,5 раз. Сшивка без модификатора позволяет увеличить прочность в 1,5 раза и долговечность в 3,5 раза. Столь существенное увеличение показателей свидетельствует о том, что модификатор АП-У одновременно улучшает взаимодействие белой сажи с полимером и участвует в процессах сшивки.

Таким образом, смола АП-У позволяет существенно увеличить упруго-прочностных показатели и долговечность частично сшитых композиций.

Рост долговечности композиций – это результат работы, который имеет важное техническое значение.

Вместе с тем, длительная прочность является мерой концентрации проходных цепей. Поэтому рост показателей длительной прочности является подтверждением правильности выбранной стратегии оптимизации свойств путем увеличения вероятности образования проходных цепей между каучуковой матрицей и наполнителем посредством применения адгезионной добавки смолы АП-У.

#### Литература

1. Скрипачев, В.И. Механизм модифицирующего действия олигомеров в наполненных композициях на основе полиэтилена./ В.И.Скрипачев, В.И.Кузнецов, С.С. Иванчев. - Высокмолекулярные соединения. - 1984. - Том (А) 26, №15. - С. 2553-2556.
2. Кислотнокатализируемое алкенилирование ароматических соединений пентадиеном-1,3 как способ синтеза новых модифицирующих добавок для полимерных композиций./ А.П.Россинский, А.А.Алалыкин, С.В. Талантов и др. //Журнал прикладной химии. - 2008. - Т.81, Вып. 8. - С. 1346-1349.
3. Чагаев, С.В. Введение алкилрезорциновых смол в полиолефиновые композиции с целью улучшения взаимодействия наполнителя с полимером. / С.В.Чагаев, А.П.Россинский, В.И.Кимельблат //Наука–производство–технология–экология: сб. материалов Всеросс. научно-технич. конф. – Киров, 2007. - С.163-164.
4. Липатов, Ю.С. Физикохимия наполненных полимеров. / Ю.С.Липатов. - М.: Химия, 1977. - 237 с.

УДК 678.01.016

## **ВЛИЯНИЕ ОЛИГОМЕРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРНЫХ И ПОЛИАМИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ<sup>1</sup>**

С.В. Чагаев, В.В. Новокшенов, В.И. Кимельблат

*Казанский государственный технологический университет*  
[chagaev.sergey@mail.ru](mailto:chagaev.sergey@mail.ru)

Полиэфирные термоэластопласты и полиамиды представляют большой технический интерес, поскольку сочетают высокие прочностные и эластические показатели.

Для улучшения технологических свойств и эксплуатационных показателей в них вводят разнообразные наполнители и полимеры, в частности, полиолефины [1, 2]. Но при этом, из-за низкой совместимости вследствие плохой межфазной адгезии, падают упруго-прочностные показатели композиций. Для сохранения свойств на высоком уровне, в композиции необходимо вводить специальные компатибилизаторы и модификаторы адгезии.

В данной работе модификации подвергали низкомолекулярный полиамид (ПА11) и полиэфирный термоэластопласт (ПЭФ), состоящий из жестких блоков, образованных полибутилентерефталатом, и гибких блоков, образованных полиокситетраметиленгликолем. Поскольку данные полимеры часто имеют электротехническое назначение, используются наполнители, которые не увеличивают электропроводность, а именно, белая сажа (БС-100), тальк, каолин.

Для снижения склонности полиэфирных термопластичных полимеров и полиамидов к гидролизу в них вводили специально подобранный по макромолекулярным характеристикам и мономерному составу сополимер этилена с винилацетатом.

Исследуемые композиции получали смешением в пластикордере «Brabender». Образцы для испытаний вырубали из лент, полученных методом экструзии на экструзионной приставке «Brabender». Прочность композиции при растяжении определяли на разрывной машине Tensometr T10 Monsanto.

В качестве модификаторов для полиэфирных термоэластопластов исследовали полиэфирные олигомеры (лапролы) различных марок, которые представляет собой продукты полимеризации окиси этилена и

---

<sup>1</sup>Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации №МК-4519.2009.3.

окиси пропилена с глицерином. Предполагалось, что такие продукты, вследствие схожей природы с гибким блоком полиэфирного термоэластопласта, увеличат молекулярную подвижность гибких блоков. Также использовали промышленно выпускаемые и специально синтезированные смолы, которые, как предполагалось, улучшат взаимодействие наполнителей и полимеров [3]. Дозировка модификаторов составляла 2 % масс.

На рис. 1 представлены прочность (а) и относительное удлинение (б) наполненных модифицированных композиций на основе полиэфирного термоэластопласта.

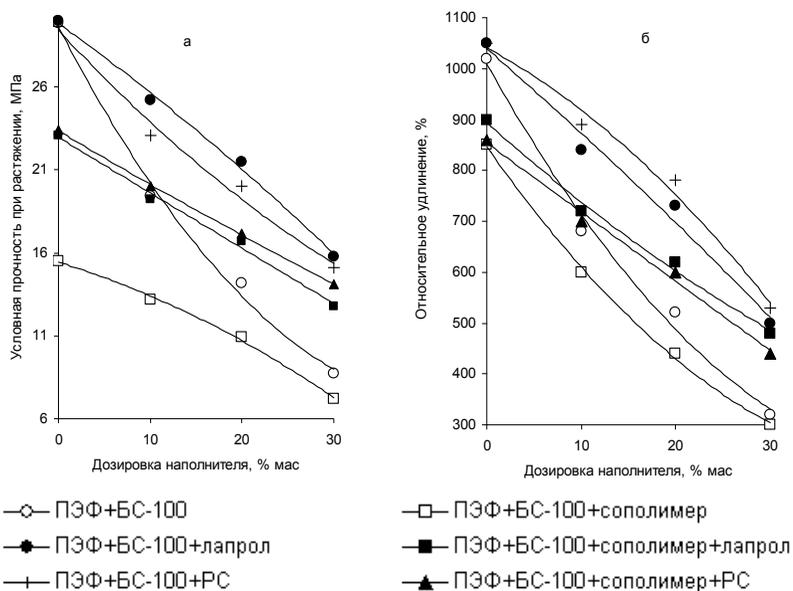


Рис. 1. Упруго-прочностные свойства композиций на основе полиэфирного термоэластопласта

Исследования показали, что наиболее существенные улучшения свойств наблюдались при введении резорциновой смолы (РС) и лапрола в композиции на основе полиэфирного термоэластопласта.

Из данных, приведенных на рис. 1 видно, что при увеличении дозировки наполнителя значительно уменьшаются прочность и относительное удлинение немодифицированного полиэфирного термоэластопласта. При дозировке белой сажи 30% масс. прочность ПЭФ уменьшается в 5 раз, а относительное удлинение в 3 раза. При введении лапрола в

наполненные белой сажей композиции прочность возрастает на 70%, а относительное удлинение на 65%. Аналогичные эффекты наблюдаются при введении смолы РС. Модификация лапролом и смолой композиций, содержащих сополимер, также дает приращения прочности до 65% и относительного удлинения до 55%. Следует отметить, что при модификации композиций, наполненных тальком и каолином, наблюдаются такие же увеличения прочности и относительного удлинения.

Объяснением увеличения упруго-прочностных свойств при модификации композиций лапролом является пластификация полиэфира. Как и предполагалось, введение лапрола увеличивает подвижность гибких блоков, не влияя на жесткие блоки полиэфирного термоэластопласта. Благодаря этому эффекту наполнитель лучше распределяется в полимере.

Для модификации композиций на основе полиамида использовали полиуретановый олигомер СКУ-ПФЛ с концевыми изоцианатными группами. Предполагалось, что такой олигомер может взаимодействовать с полиамидом и, возможно, с наполнителями. Также исследовали модифицирующее действие аддуктов полиуретановых олигомеров со смолами, улучшающими взаимодействие наполнителей и полимеров.

На рис. 2 представлены прочность (а) и относительное удлинение (б) наполненных модифицированных композиций на основе полиамида.

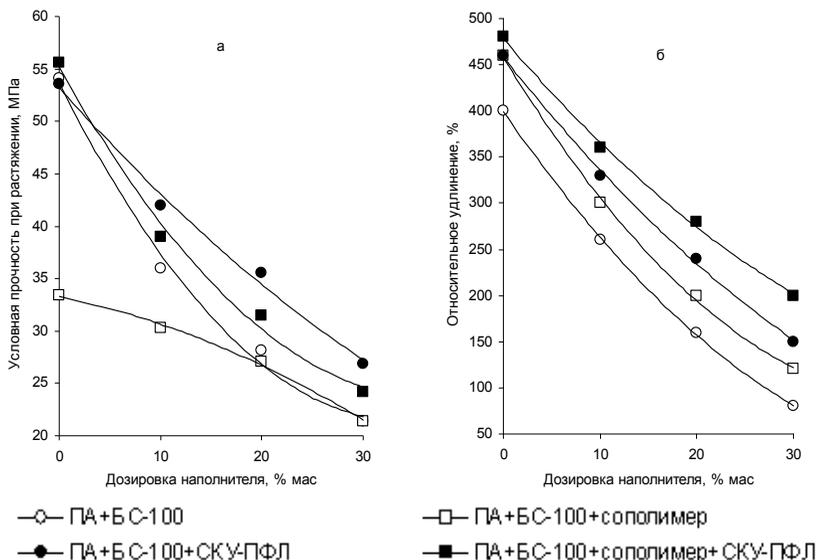


Рис. 2. Упруго-прочностные свойства композиций на основе полиамида

При модификации композиций на основе полиамида наибольшее положительное влияние на свойства оказывает введение олигомера СКУ-ПФЛ.

При дозировке белой сажи 30% масс. прочность и относительное удлинение полиамида уменьшаются соответственно на в 2 и 4 раза. Введение СКУ-ПФЛ позволяет увеличить прочность наполненных композиций до 35%, относительное удлинение до 100%. При модификации композиций содержащих сополимер, прочность и относительное удлинение также существенно увеличиваются. Олигомер СКУ-ПФЛ аналогично влияет на композиции, наполненные тальком и каолином.

Объяснением прироста прочности и относительного удлинения, очевидно, является то, что уретановый олигомер с концевыми изоцианатными группами СКУ-ПФЛ вступает в макромолекулярные реакции с полиамидом. Также возможны химические реакции между олигомером и белой сажой. В результате улучшается межфазное взаимодействие между наполнителем и полимером.

Таким образом, возможно получение новых композиционных материалов на основе полиэфирных термоэластопластов и полиамидов, смешивая их с полиолефиновыми сополимерами и наполнителями. Новые композиции имеют улучшенные технологические и эксплуатационные показатели. Показано, что падение упруго-прочностных показателей можно скомпенсировать адгезионными добавками. Для полиэфирного термоэластопласта одинаково эффективны смола РС и лапрол. Для ПА11 наиболее эффективен уретановый олигомер СКУ-ПФЛ.

#### Литература

1. Patent 4110411 USA, int. clas. C08L 67/06, Polyester copolymer compositions/ H. Imanaka, Y. Kijima, C. Sugitawa, M. Sumoto, filing date 27.02.76, issue date 29.09.78.
2. Patent 3963802 USA, int. clas. C08L 67/06, Blend of ethylene co-polymer elastomer and copolyetherester / S.-K. Shih, E. I. Du Pont de Nemours and Company, filing date 20.06.74, issue date 15.06.76.
3. Чагаев, С.В. Введение алкилрезорциновых смол в полиолефиновые композиции с целью улучшения взаимодействия наполнителя с полимером. / С.В.Чагаев, А.П.Россинский, В.И.Кимельблат //Наука-производство-технология-экология: сб. материалов. – Киров, 2007. - с.163-164.

УДК 678.01:539

## СИНЕРГИЗМ В СМЕСЯХ ПП/ЭПК<sup>1</sup>

В.В. Новокшенов, И.Н. Мусин, В.И. Кимельблат

*Казанский государственный технологический университет*

Термопластичные эластомерные материалы (ТПЭ) на основе смесей полипропилена (ПП) с этиленпропиленовыми каучуками (ЭПК) широко применяются в кабельной и автомобильной промышленности, строительной индустрии и других отраслях народного хозяйства. В связи с этим, актуальной задачей является повышение упруго-прочностных свойств подобных композиций. Наиболее распространенный подход, позволяющий решить эту задачу, заключается в улучшении совместимости компонентов в смеси. Основными способами улучшения совместимости компонентов являются химическая модификация ПП и динамическая вулканизация ЭПК [1, 2]. Другим подходом, позволяющим повысить уровень упруго-прочностных свойств смесей ПП/ЭПК, является подбор исходных полимеров с оптимальными молекулярными характеристиками. Критерием получения оптимальной молекулярной структуры ТПЭ может выступать синергизм упруго-прочностных показателей смеси, проявляющийся в превышении ими аддитивных значений. Этот подход был успешно реализован в смесях на основе полиэтиленов высокого [3] и низкого давления [4].

В данной работе исследовались композиции двух типов: ударопрочные термопласты, с содержанием ПП 85 мас. %, и термопластичные эластомеры, с содержанием ЭПК 50 мас. %. Для приготовления смесей были выбраны три марки изотактического гомополимера полипропилена и 10 марок ЭПК (табл. 1 и 2). Основные характеристики полимеров, за исключением вязкости, приведены по данным производителей. Вязкость определялась на капиллярном вискозиметре МРТ Monsanto. Смешение полимеров проводилось в смесительной камере Brabender в течении 6 мин при температуре 180 °С и скорости вращения роторов 60 об/мин. Приготовленные смеси экструдировали в виде лент толщиной  $1,3 \pm 0,1$  мм на одношнековом экструдере с шелевой головкой. Упруго-прочностные показатели определялись на разрывной машине Tensometer 10 Monsanto при скорости растяжения 50 мм/мин. Упруго-прочностные показатели полученных смесей представлены в табл. 3.

---

<sup>1</sup>Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации №МК-4519.2009.3.

Таблица 1

**Характеристики используемых марок ПП (по данным производителей)**

Маркировка	Вязкость $\eta$ , кПа $\times$ с	ПТР, г/10мин	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение при пределе текучести, %
ПП-1	1,47	3	34	11
ПП-2	0,91	12	33	10
ПП-3	0,77	14	33	11

Вязкость определялась при скорости сдвига  $12,3 \text{ с}^{-1}$  при  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ .

ПТР – показатель текучести расплава при  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  и нагрузке 2,16 кг.

Таблица 2

**Характеристики используемых марок ЭПК (по данным производителей)**

Маркировка	Вязкость $\eta$ , кПа $\times$ с	Содержание этилиденноборнена, %	Содержание звеньев пропилена, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$
ЭПК-1	20,0	-	41,0	45	210
ЭПК-2	50,4	-	42,0	75	280
ЭПК-3	20,2	4,5	50,5	51	195
ЭПК-4	50,3	4,5	40,5	40	330
ЭПК-5	40,6	-	39,0	73	270
ЭПК-6	30,1	4,5	46,5	61	175
ЭПК-7	50,6	4,5	46,5	83	225
ЭПК-8	40,3	4,5	26,5	82	180
ЭПК-9	30,0	0,5	29,2	55	147
ЭПК-10	40,7	5,1	25,6	68	213

Вязкость определялась при скорости сдвига  $3,6 \text{ с}^{-1}$  при  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$M_w$ ,  $M_n$  – среднемассовая и среднечисловая молекулярные массы (ММ), оцененные методом ГПХ.

Из табл. 3 видно, что, несмотря на близкую химическую природу ЭПК и ПП, смеси на их основе в большинстве случаев характеризуются антагонизмом компонентов. Этот антагонизм проявляется в том, что упруго-прочностные характеристики принимают значения ниже аддитивных. В композициях с содержанием ПП-3 85 мас. % наиболее выраженный синергизм относительного удлинения и условной прочности при разрыве наблюдается при использовании ЭПК-3 и ЭПК-6, сочетающих низкую вязкость и высокое содержание звеньев пропилена в макромолекулах. Эти данные согласуются с представлениями многих авторов, о зависимости физико-механических свойств смесей ПП/ЭПК от соотношения вязкостей исходных полимеров [5]. Упруго-прочностные свойства композиций с высоким содержанием ПП возрастают по мере приближения вязкости ЭПК к вязкости ПП [6].

Таблица 3

**Отклонение упруго-прочностных показателей смесей от аддитивных значений**

Состав	Отклонения от аддитивных значений $\varepsilon/\sigma$ смесей ПП/ЭПК					
	Содержание ПП-1 в смеси, мас. %		Содержание ПП-2 в смеси, мас. %		Содержание ПП-3 в смеси, мас. %	
	50	85	50	85	50	85
ЭПК-1	-840/-5,0	-200/0,6	-840/-1,5	-290/-0,3	-760/-1,7	-160/0,4
ЭПК-2	-920/-6,6	-310/-5,6	-870/-2,2	-380/-0,3	-780/-2,3	-180/0,6
ЭПК-3	-130/-5,2	-40/-1,2	-180/-1,8	10/0,8	-110/-2,2	180/0,7
ЭПК-4	-230/-6,9	-140/-6,1	-250/-2,7	-220/0,3	-110/-2,5	-60/0,7
ЭПК-5	-830/-5,9	-320/-7,9	-800/-1,7	-380/0,5	-730/-2,1	-200/-0,1
ЭПК-6	-210/-6,3	-60/-6,8	-300/-2,8	-180/-0,4	-140/-1,8	110/1,3
ЭПК-7	-100/-6,1	0/-1,7	-140/-2,5	-80/0,8	-40/-2,1	10/-0,2
ЭПК-8	-50/7,3	-280/-0,6	110/6,3	-300/-1,5	240/5,3	-20/0,6
ЭПК-9	-100/-0,8	-30/1,3	-60/1,1	-310/-1,6	80/0,2	-80/-1,0
ЭПК-10	-90/7,3	-30/2,5	50/7,9	-90/-1,5	190/4,8	60/-1,5

$\varepsilon$  – относительное удлинение при разрыве, %;

$\sigma$  – условная прочность при разрыве, МПа.

Примерно такой же вязкостью и содержанием звеньев пропилена обладает ЭПК-1, однако, смесь ПП-3/ЭПК-1=85/15 характеризуется антагонизмом компонентов. Это говорит о том, что упруго-прочностные свойства смесей зависят помимо прочего от  $M_w$  и  $M_n$  ЭПК, а также от молекулярно-массового распределения (ММР), которое определяется отношением  $M_w$  к  $M_n$ . ММР ЭПК-1 шире ММР ЭПК-3 и ЭПК-6, что может указывать на наличие низкомолекулярных фракций в ЭПК-1, отрицательно сказывающихся на упруго-прочностных свойствах его смесей.

В смесях с содержанием ПП-3 50 мас. % синергизм компонентов наблюдается при использовании ЭПК-8, ЭПК-9 и ЭПК-10. Это можно объяснить появлением кристаллической фазы в ЭПК при высоком содержании звеньев этилена в его составе. В результате при растяжении способность к высокоэластическим деформациям дисперсной фазы ЭПК значительно возрастает. В этих смесях также обнаруживается влияние молекулярных масс ЭПК на упруго-прочностные свойства композиций. Так, например, смеси с ЭПК-8 и ЭПК-10 показывают разный уровень сверхаддитивных значений удлинения, несмотря на то, что эти каучуки близки по вязкости и содержанию звеньев пропилена в цепи.

При увеличении вязкости ПП от ПП-3 к ПП-1 общие тенденции проявления синергизма в композициях с различными ЭПК сохраняются, однако уровень сверхаддитивных значений условной прочности и относительного удлинения при разрыве снижается. В смесях с ПП-1 синергизм компонентов, как сверхаддитивное значение упруго-прочностных показателей, практически не наблюдается.

Наиболее ярко выраженный синергизм и антагонизм полимеров наблюдается в смесях ПП-3 с ЭПК-3 и ЭПК-8 (рис. 1).

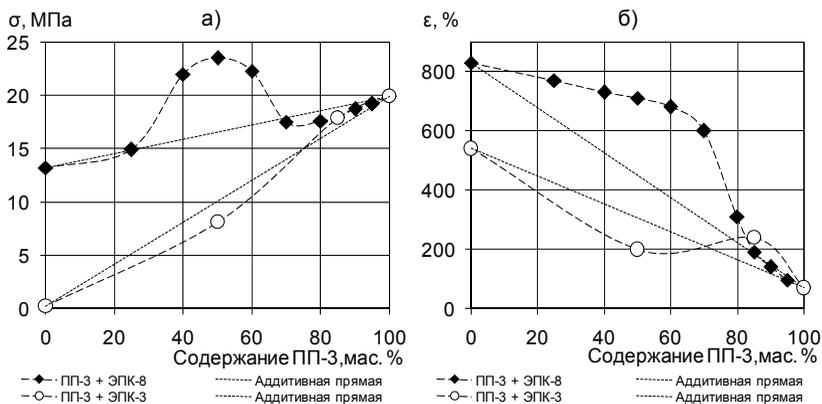


Рис. 1. Зависимость упруго-прочностных свойств смесей ПП/ЭПК от состава

Из рис. 1 видно, что в смесях ПП/ЭПК = 85/15 синергизм упруго-прочностных показателей наблюдается при введении ЭПК-3, а в смесях ПП/ЭПК = 50/50 при введении ЭПК-8. Эти смеси были исследованы на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) Mettler Toledo при скорости нагрева 10°C/мин. В ходе исследования не обнаружено влияние ЭПК-3 и ЭПК-8 на кристаллическую фазу ПП-3, однако подтверждено заявленное производителем наличие кристаллической фазы в ЭПК-8, соответствующей эндотермическому пику при 45°C. В тоже время, возможно частичное растворение ЭПК в аморфной фазе ПП, причем растворимость ЭПК повышается при увеличении содержания звеньев пропилена и снижении вязкости каучука. По некоторым данным эта растворимость может достигать 22 мас. % ЭПК [6]. Среди выбранных каучуков наилучшей растворимостью в аморфной фазе ПП должен обладать ЭПК-3.

Сравнивая мономерный состав макромолекул ЭПК можно отметить, что кроме соотношения мономеров в каучуке, важен характер их распределения по цепи, в частности наличие или отсутствие достаточно протяженных блоков гомополимера. Распределение мономеров по цепи можно оценить по температурам стеклования ЭПК. Температура стеклования определялась на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix при скорости нагрева/охлаждения 10 °С/мин и характеризовалась по середине скачка теплоемкости на кривых ДСК при втором нагревании. Отличительной особенностью ЭПК-8 является на-

личие двух температур стеклования, равных  $-4,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $-63,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это говорит о высоком уровне сегрегации блоков полиэтилена и полипропилена, что должно положительно сказываться на его совместимости с ПП.

Принципиальные отличия оптимальных молекулярных характеристик ЭПК для смесей ПП/ЭПК и полиэтилена низкого давления (ПНД)/ЭПК можно проиллюстрировать рисунком 2 [4].

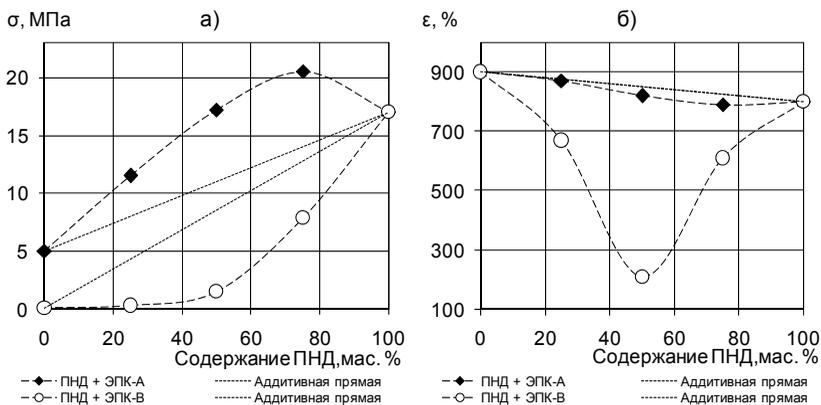


Рис. 2. Зависимость упруго-прочностных свойств смесей ПНД/ЭПК от состава

На рисунке представлены зависимости относительного удлинения и условной прочности при разрыве смесей на основе полиэтилена низкого давления, марки ПНД 273-79, с ЭПК-А, близким по свойствам ЭПК-8 и ЭПК-В, близким по свойствам ЭПК-3. Как видно из рис. 1 и 2 в смесях ПНД с ЭПК-В антагонизм компонентов проявляется во всех областях концентраций. В смесях ПНД/ЭПК-А, также как и в смесях ПП/ЭПК-8 наблюдается синергизм компонентов, но в отличие от смесей на основе ПП, максимум условной прочности при разрыве смещен в область меньших концентраций ЭПК.

Основное отличие оптимальных молекулярных характеристик и оптимальных концентраций ЭПК в смесях с ПП и ПНД заключается в том, что с ПП лучше совмещаются ЭПК с высоким содержанием звеньев пропилена, а с ПНД - с высоким содержанием звеньев этилена. Сходства оптимальных молекулярных характеристик для этих смесей наблюдается при высоких содержаниях частично кристаллических ЭПК, то есть ЭПК с низким содержанием звеньев пропилена, потому что в этой области значительное влияние на упруго-прочностные свойства смесей оказывает кристаллизация ЭПК при растяжении.

Таким образом, в результате проведенной работы определены основные молекулярные характеристики ПП и ЭПК, обеспечивающие синергизм компонентов в смеси. Показана эффективность подхода к оптимизации упруго-прочностных свойств смесей ПП/ЭПК подбором полимеров с оптимальными молекулярными характеристиками.

#### Литература

1. Inoue, T. Selective Crosslinking in Polymer Blends. I. Novel Selective Crosslink Systems for Polypropylene/ Unsaturated Elastomer Blends / T. Inoue // Journal of Applied Polymer Science. - 1994. - Vol. 54. - P. 709-721.
2. Gaetan, R. P. A Practical Way of Grafting Maleic Anhydride onto Polypropylene Providing High Anhydride Contents Without Sacrificing Excessive Molar Mass / R. P. Gaetan, X. H. Drooghaag, D. D. Rousseaux // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. - 2008. - Vol. 46. -P. 2936-2947.
3. Влияние макромолекулярной структуры полимеров на свойства многокомпонентных термопластичных эластомерных композиций / В.В. Новокшенов, В.В. Глухов, Р.В. Кропачев и др. // Каучук и резина. - 2009. - № 3. - С. 16-20.
4. Кимельблат, В. И. Свойства смесевых полиолефиновых композиций и пути улучшения их эксплуатационных характеристик / В.И.Кимельблат, И.Н.Мусин. - Казань.: изд. Казан. гос. технол. ун-та, 2006. - 104 с.
5. Kim, B. K. Effect of Viscosity Ratio, Rubber Composition, and Peroxide/Coagent Treatment in PP/EPR Blends / B. K. Kim, I. H. Do // Journal of Applied Polymer Science. - 1996. - Vol. 61. - P. 439-447.
6. Naiki, M. Tensile elongation of high-fluid polypropylene/ethylene-propylene rubber blends: dependence on molecular weight of the components and propylene content of the rubber / M. Naiki, T. Matsumura, M. Matsuda // Journal of Applied Polymer Science. - 2002. - Vol. 83. - P. 46-56.

УДК 678.766.44

## ОПТИМИЗАЦИЯ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНОГО ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ЭЛАСТОМЕРА И НИЗКОМОДУЛЬНОГО ПОЛИАМИДА

В.В. Новокщенов, Е.Е. Когенман, В.И. Кимельблат

*Казанский государственный технологический университет*

Композиционные материалы на основе смесей полиэфирных термопластичных эластомеров (ТПЭ) и низкомодульных полиамидов (ПА) с сополимерами полиолефинов известны длительное время [1]. Введение сополимеров этилена в полиэфирные ТПЭ и низкомодульные ПА повышает технологичность полученных композиций, особенно при литье крупногабаритных изделий сложной формы, улучшает целый ряд эксплуатационных показателей, а также снижает их стоимость. Однако вследствие низкой совместимости полимеров данные композиционные материалы характеризуются антагонизмом компонентов, который проявляется в том, что упруго-прочностные свойства смесей принимают значения ниже аддитивных. В связи с этим, актуальной задачей является повышение упруго-прочностных свойств смесей путем подбора сополимеров этилена с оптимальными молекулярными характеристиками.

Данная работа предпринята с целью определения оптимальных молекулярных характеристик сополимеров этилена, обеспечивающих повышенный уровень упруго-прочностных свойства его смесей с полиэфирным ТПЭ и низкомодульным ПА.

В данной работе исследовались два типа смесей: полиамида 11 (ПА 11) с сополимерами этилена с винилацетатом (СЭВА) и полиэфирного ТПЭ с СЭВА. В качестве полиэфирного ТПЭ был выбран блок-сополимер полибутилентерефталата – жесткие блоки (40 мас. %) с полиокситетраметиленгликолем – гибкие блоки (табл. 1 и 2).

Таблица 1

**Характеристики используемых полярных полимеров**

Название	Плотность, г/см <sup>3</sup>	$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$T_{пл}$ , °С	Твердость, Шор Д
Полиэфирный ТПЭ	1,04	29,9	1050	170	40
Полиамид 11	1,15	54,1	330	183	63

$\sigma$  – условная прочность при растяжении;

$\varepsilon$  – относительное удлинение при разрыве;

$T_{пл}$  – температура плавления.

Смешение полимеров проводилось в смесительной камере Brabender в течении 6 мин при температуре 190 °С для смесей на основе полиэфирного ТПЭ и 220 °С - на основе ПА 11.

Таблица 2

**Характеристики используемых СЭВА**

Марка СЭВА	$\eta$ , кПа*с	ПТР, г/10 мин	$C_{BA}$ , %	$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %
СЭВА 12	2,8	5,9	12,0	14,9	740
СЭВА 17	7,6	2,3	17,5	27,5	760
СЭВА 28	2,0	14,8	28,0	14,4	790
СЭВА 6	6,6	1,7	6,0	19,2	760
СЭВА 17	11,4	0,6	17,5	26,3	740

$\eta$  – вязкость, определялась на капиллярном вискозиметре МРТ Monsanto при скорости сдвига 7,43 с<sup>-1</sup> и 150 °С;

ПТР – показатель текучести расплава при 190 °С;

$C_{BA}$  – содержание звеньев винилацетата в СЭВА.

Приготовленные смеси экструдировали в виде лент на одношнековом экструдере со шелевой головкой. Упруго-прочностные показатели определялись на разрывной машине Tensometer 10 Monsanto при скорости растяжения 50 мм/мин.

Представлялось важным определить влияние основных молекулярных характеристик СЭВА на условную прочность и относительное удлинение при разрыве смесей с содержанием СЭВА от 10 до 40 мас. %. С этой целью массив значений упруго-прочностных показателей смесей ПА 11 с СЭВА и полиэфирного ТПЭ с СЭВА был обработан шаговым регрессионным анализом по алгоритму Дрейпера и Смита [2], при этом были отсеяны статистически незначимые факторы. Самые высокие коэффициенты множественной корреляции ( $R$ ) были получены для следующих моделей:

Смеси полиэфирного ТПЭ с СЭВА:

$$\sigma = 9,73 \times \frac{1}{\eta_{СЭВА}} + 0,094 \times (C_{СЭВА} - 41,9)^2 - 0,134 \times C_{BA} + 0,023 \times C_{BA} \times \eta_{СЭВА} - 41, \quad R = 98,1, \quad (1)$$

$$\varepsilon = 424,3 \times \frac{1}{\eta_{СЭВА}} - 11,84 \times C_{СЭВА} - 3,98 \times C_{BA} + 1032, \quad R = 84,9, \quad (2)$$

где  $\eta_{СЭВА}$  - вязкость СЭВА, кПа\*с;  $C_{СЭВА}$  - содержание СЭВА в смеси, мас. %.

Смеси ПА 11 с СЭВА:

$$\sigma = -1,19 \times C_{СЭВА} + 0,72 \times \eta_{СЭВА} + 57,0 \quad R = 93,4, \quad (3)$$

$$\varepsilon = -8,95 \times C_{CЭВА} + 8,18 \times \eta_{CЭВА} + 399 \quad R = 83,4, \quad (4)$$

Рис. 1, 2, 3 и 4 построены после подстановки в уравнения 1, 2, 3 и 4 минимальных, средних и максимальных значений фиксированных переменных.

▲ - в уравнения 1, 2, 3 и 4 подставлены минимальные значения фиксированных переменных;

■ - подставлены средние значения фиксированных переменных;

◆ - подставлены максимальные значения фиксированных переменных.

На рис. 1, 2, 3 и 4 вертикальными штриховыми линиями указаны границы области, где имеются экспериментальные данные. За пределами области исследования результаты расчетов по моделям 1, 2, 3 и 4 менее достоверны.

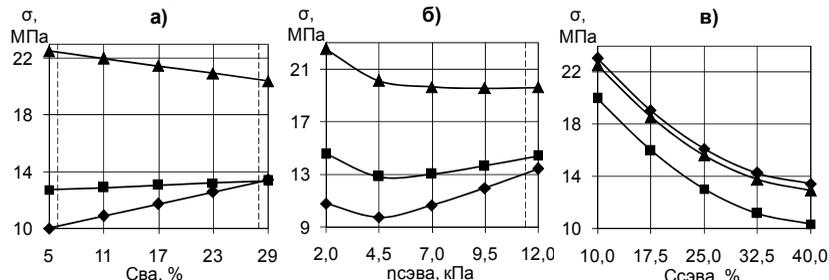


Рис. 1. Зависимость условной прочности при растяжении смесей полиэфирного ТПЭ/СЭВА от: а) содержания винилацетата; б) вязкости СЭВА; в) концентрации СЭВА

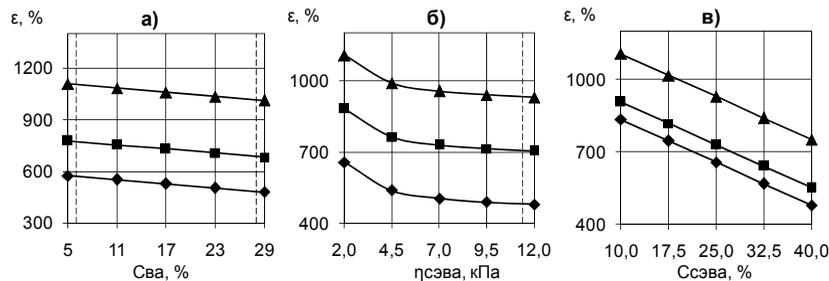


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения при разрыве смесей полиэфирный ТПЭ/СЭВА от: а) содержания винилацетата; б) вязкости СЭВА; в) концентрации СЭВА

Из рис. 1а видно, что при максимальных значениях фиксированных переменных ( $\eta_{CЭВА}$  и  $C_{CЭВА}$ ) условная прочность при растяжении смесей на основе полиэфирного ТПЭ возрастает по мере увеличения

концентрации винилацетата в сополимере. Зависимость прочности смесей от вязкости СЭВА проходит через минимум. При максимальных значениях фиксированных переменных ( $C_{СЭВА}$  и  $C_{ВА}$ ) условная прочность при растяжении возрастает по мере повышения вязкости СЭВА (рис. 1б). Относительное удлинение при разрыве смесей на основе полиэфирного ТПЭ снижается при возрастании вязкости СЭВА и содержании в его составе винилацетата.

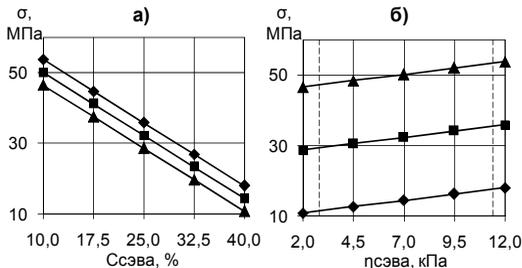


Рис. 3. Зависимость условной прочности при разрыве смесей низкомолекулярный ПА/СЭВА от: а) концентрации СЭВА; б) вязкости СЭВА

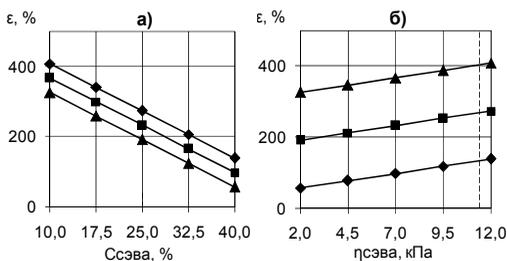


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения при разрыве смесей низкомолекулярный ПА/СЭВА от: а) концентрации СЭВА; б) вязкости СЭВА

исследуемых композиций целенаправленным подбором СЭВА с оптимальными молекулярными характеристиками.

Литература:

1. Patent 4110411 USA, int. clas. C08L 67/06, Polyester copolymer compositions/ Н. Imanaka, Y. Kijima, С. Sugitawa, М. Sumoto, filing date 27.02.76, issue date 29.09.78.
2. Дрейпер, Н. Прикладной регрессионный анализ / Н. Дрейпер, Г.Смит. - М.: Статистика, 1973. - 239 с.

Для смесей на основе ПА 11 полученные модели не отражают зависимость упруго-прочностных свойств от содержания винилацетата в СЭВА. Условная прочность и относительное удлинение при разрыве возрастают при повышении вязкости СЭВА (рис. 3 и 4).

Таким образом, в результате работы установлено влияние основных молекулярных характеристик СЭВА на упруго-прочностные свойства его смесей с полиэфирным ТПЭ и ПА 11. Полученные данные позволяют оптимизировать свойства

УДК 678.7:678.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИЭФИРНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Е.Е. Когенман, В.В. Новокшенов, В.И. Кимельблат

*Казанский государственный технологический университет*

Низкомолекулярные полиамиды (ПА), а также полиэфирные термоэластопласты (ТЭП) находят широкое применение в качестве кабельной изоляции. Эти материалы обладают высоким уровнем упруго-прочностных показателей и стойкостью к нефтепродуктам. Высокая теплостойкость этих полимеров делает их привлекательными для изоляции кабелей нефтяного оборудования.

Главным недостатком этих материалов является склонность к гидролитическому старению, которому подвержены многие типы гетероцепных полимеров. Поэтому актуальным является прогнозирование долговечности этих материалов в приближенных к реальным условиям.

В данной работе для исследования был выбран полиэфирный ТЭП и низкомолекулярный ПА, некоторые характеристики выбранных полимеров приведены в табл. 1. Гидролитическая стойкость исследуемых материалов оценивалась в сравнении с промышленным аналогом «Tefabloc». Этот композиционный материал широко используется в настоящее время в качестве термостойкой изоляции кабелей, работающих в нефтепромысловых средах.

Таблица 1

**Характеристики исследуемых материалов**

Название материала	Температура плавления, °С	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом*м
Полиэфирный ТЭП	215	36	430	<sup>15</sup> 10
Низкомолекулярный ПА	216	48	300	<sup>14</sup> 10
Tefabloc	208	30	310	<sup>15</sup> 10

В качестве контролируемого параметра в процессе гидролитической деструкции был выбран коэффициент поврежденности (W). Критический порог поврежденности материалов был принят равным 0,9.

$$W = 1 - \varepsilon \setminus \varepsilon_0, \quad (1)$$

где  $\epsilon$  – относительное удлинение при разрыве после старения, %;  $\epsilon_0$  – относительное удлинение при разрыве до старения, %.

Композиции получали в смесителе «Brabender PL-2000» при температуре 190 °С, скорость вращения ротора 60 об/мин, продолжительность смешения составила 5 мин. Затем смесь выгружали и пропускали один раз через холодные вальцы с зазором 1 мм. Полученные смеси экструдировали на одношнековом экструдере с плоскощелевой головкой. Упруго-прочностные показатели композиций были исследованы на разрывной машине Tensometer 10 при скорости растяжения 50 мм/мин.

Гидролитическая деструкция полиэфирного ТЭП проводилась в нефтепромысловой жидкости при давлении 25 МПа и температуре 130 °С. В качестве важного рецептурно-технологического приема, позволяющего повысить стойкость полиамидов и полиэфирных ТЭП к гидролитической деструкции, в материал вводилась антигидролизная добавка (АГД). Помимо АГД, для повышения стойкости исследуемых полимеров к гидролизу в них вводился сополимер этилена.

Композиции полиэфирного ТЭП и низкомолекулярного ПА с сополимером этилена известны достаточно давно. При введении полиолефинов улучшается целый ряд эксплуатационных показателей композиций, а также снижается стоимость и увеличивается технологичность [1].

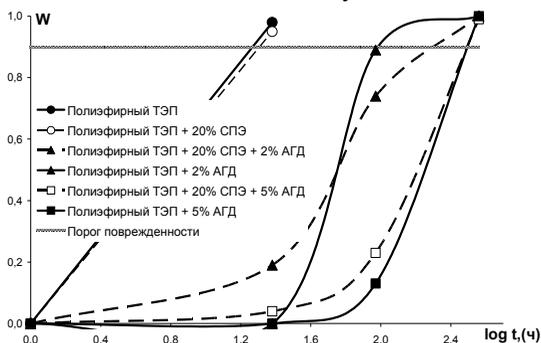


Рис. 1. Зависимость коэффициента повреждения полиэфирного ТЭП от времени

На рис. 1 представлено изменение стойкости к гидролизу ТЭП при введении в него сополимера этилена (СПЭ), как в чистом виде, так и совместно с АГД. Из рис. 1 видно, что АГД значительно повышает стойкость ТЭП к гидролитическому старению, что проявляется в сдвиге кривой зависимости коэффициента повреждения в область больших времен эксплуатации. Влияние СПЭ в составе ТЭП на стойкость к гидролизу неоднозначно.

Гидролитическое старение низкомолекулярного ПА проводилось при давлении 25 МПа и температуре нефтепромысловой жидкости 150 °С.

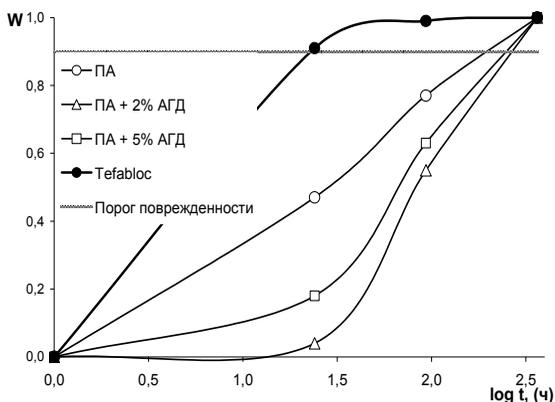


Рис. 2. Зависимость коэффициента поврежденности от времени для ПА модифицированного АГД

нию ПА при введении в него СПЭ. Так коэффициент поврежденности композиции ПА/СПЭ = 70/30 при  $t$  равном 24 часа принимает значение меньше 0,1, в то время как чистый ПА в этих условиях теряет половину относительного удлинения, а «Tefabloc» вовсе превышает критический порог поврежденности.

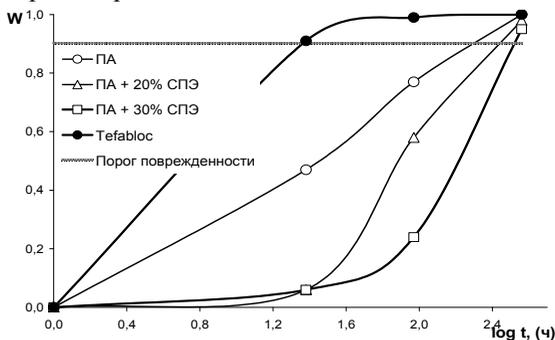


Рис. 3. Зависимость коэффициента поврежденности от времени для ПА модифицированного СПЭ

На рис. 2 видно, что введение АГД повышает стойкость ПА к гидролизу. Чистый ПА и тем более модифицированный АГД превосходит промышленный аналог «Tefabloc» по стойкости к гидролизу.

Рис. 3 иллюстрирует значительное повышение стойкости к гидролитическому старению

ПА при введении в него СПЭ. На основе проведенных испытаний были получены приближенные модели, отражающие зависимость времени достижения критического порога поврежденности от температуры испытания. Для упрощения прогнозирования принято допущение о линейном характере полученных зависимостей и одинаковой скорости гидролитического старения материалов. Экстраполяцией полученных зависимостей до точки пересечения с прямыми, отсекающими на оси времени 365 и 730 дней, были получены приближенные значения температур эксплуатации, при которых обеспечивается заданная долговеч-

наименее характере полученных зависимостей и одинаковой скорости гидролитического старения материалов. Экстраполяцией полученных зависимостей до точки пересечения с прямыми, отсекающими на оси времени 365 и 730 дней, были получены приближенные значения температур эксплуатации, при которых обеспечивается заданная долговеч-

ность материалов. Например, расчетная долговечность полиэфирного ТЭП с СПЭ и содержанием АГД 2% и менее, уступают долговечности «Tefabloc». В то время как расчетная долговечность смесей ПА с СПЭ и ТЭП с 5% АГД превосходит долговечность «Tefabloc».

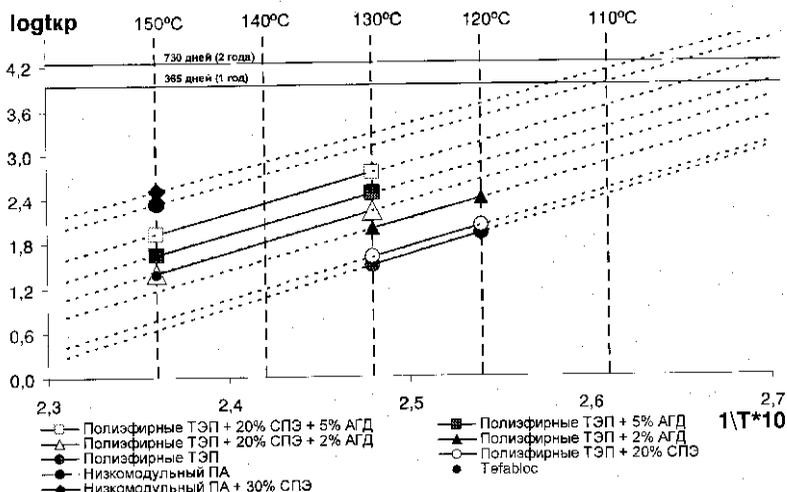


Рис. 4. Прогнозирование долговечности полиэфирных ТЭП и низкомолекулярных ПА

Таким образом, в ходе работы получен ряд экспериментальных зависимостей, которые позволяют пролить свет на некоторые закономерности старения ряда исследованных полимеров в нефтепромысловых средах. Составлены первичные прогнозы работоспособности композиций на основе полиэфирных термоэластопластов и низкомолекулярных полиамидов в условиях гидролиза.

В результате модификации исследуемых полимеров, СПЭ и АГД было достигнуто повышение стойкости этих полимеров к гидролитическому старению. Полученные композиции рекомендованы для изготовления изделий с повышенной гидролитической стойкостью.

Литература:

1. Patent 3963802 USA, int. clas. C08L 67/06, Blend of ethylene copolymer elastomer and copolyetherester / S.-K. Shih, E. I. Du Pont de Nemours and Company, filing date 20.06.74, issue date 15.06.76.

УДК 621.438

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ  
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО КАУЧУКА СКЭПТ-ЭНБ**

И.А. Закирова, О.Р. Ключников

*Казанский государственный энергетический университет*

В данной работе исследовались образцы наполненного и ненаполненного СКЭПТ-ЭНБ, отвержденные нитрозными системами вулканизации (ЭХ-1, ПХДО+MnO<sub>2</sub>) в разных условиях. На дериватографе Q1500D, методом дифференциально-термического анализа, образцы вулканизатов исследовались в атмосферных условиях до температуры 450 °С. Анализ проводился по потере массы и тепловым эффектам. Оценивался относительный уровень термостабильности составов по 10 % потере массы ( $T_{ст}^{10\%}$ ).

Нами рассматривались следующие образцы СКЭПТ ЭНБ 70:

1. СКЭПТ-ЭНБ -70 производства ОАО «Нижнекамскнефтехим»;
2. Переосажденный СКЭПТ-ЭНБ-70 этанолом из раствора гексана;
3. Образец с массовым составом СКЭПТ-ЭНБ-70 – 45 м.ч., мел – 45 м.ч., масло индустриальное И-20А – 5 м.ч., ЭХ-1 – 5 м.ч., вулканизация при 75 °С в течение 48 часов;
4. Образец с массовым составом СКЭПТ-ЭНБ-70 – 45 м.ч., мел – 45 м.ч., масло индустриальное И-20А – 5 м.ч., ЭХ-1 – 5 м.ч., вулканизация в атмосфере воздуха при 150 °С в течение 1 часа;
5. Образец с массовым составом СКЭПТ-ЭНБ-70 – 45 м.ч., мел – 45 м.ч., масло индустриальное И-20А – 5 м.ч., ЭХ-1 – 5 м.ч., вулканизованный при 150 °С. Вулканизат термостатировали при 150 °С в течение 10 дней без доступа воздуха.

На рисунках ДТА представлены следующие кривые: *a* – кривая потери массы (термогравиметрическая кривая); *b* – кривая тепловых эффектов (кривая дифференциального термического анализа); *в* – кривая изменения температуры.

Наличие пиков на кривой тепловых эффектов объясняется протеканием экзотермических и эндотермических реакций, процессов деструкции композитов составов.

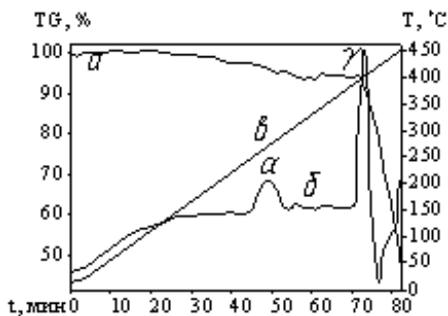


Рис. 1. ДТА образца №1

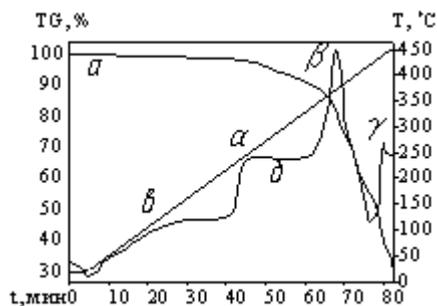


Рис. 2. ДТА образца №2

ДТА образцов показан на рис. 1 и 2. Анализируя полученные данные можно отметить, что в целом, по характеру кривые ДТА схожи между собой. Как видно из рисунков, величина  $T_{ст}^{10\%}$  технического СКЭПТ-ЭНБ-70 составляет  $-337^{\circ}\text{C}$ , а переосажденного  $-329^{\circ}\text{C}$ . Очевидно, на величину термостабильности влияет наличие антиоксидантов в составе технического СКЭПТ ЭНБ 70. В обоих случаях имеют место два ярко выраженных экзотермических пика. Первый –  $\alpha$ -пик не приводит к потере массы, второй –  $\beta$ -пик сопровождается потерей массы, что свидетельствует о деградации и окислении каучука и пластификатора.

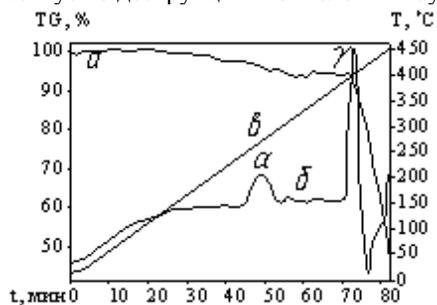


Рис. 3. ДТА образца №3

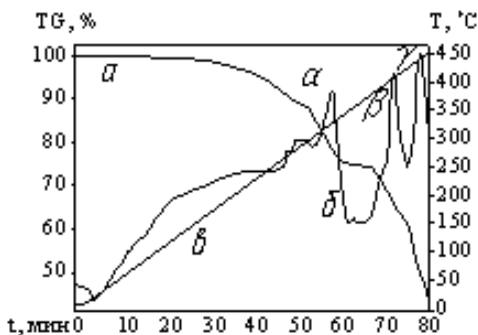


Рис. 4. ДТА образца №4

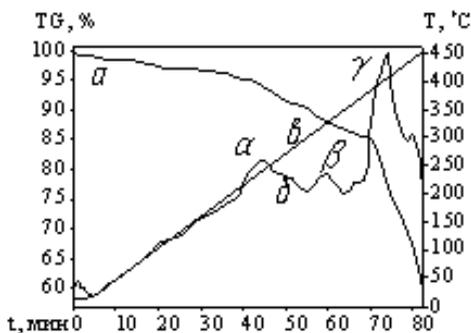


Рис. 5. ДТА образца №5

Рассмотрев полученные кривые, представленные на рис. 4 и 5, можно отметить, что величины  $T_{ст}^{10\%}$  образцов №4 и 5 составляют  $295^{\circ}\text{C}$  и  $270^{\circ}\text{C}$  соответственно. ДТА кривая образца №3 (рис. 3), заметно отличается от ДТА кривых образцов 4 и 5. Следует отметить, что при медленной вулканизации экзотермический пик и заметная потеря массы смещается в область более высоких температур и составляет  $400^{\circ}\text{C}$ , что свидетельствует об определенном влиянии на процессы деструкции способа и условий вулканизации образцов.

Кривые ДТА характеризуются наличием экзотермических  $\alpha$ ,  $\beta$ , и  $\gamma$ -пиков,  $\alpha$ -пик свойственен для всех образцов композиций,  $\beta$ -пик, очевидно, характеризует процесс окисления каучука в образцах, а  $\gamma$ -пик отвечает отвечающего за последующие деструктивно-окислительные процессы в композитах с интенсивной убылью массы.

Для получения более полной картины уровня термостабильности составов нами были сопоставлены данные метода ДТА с результатами термомеханического анализа (ТМА). На рис. 6 представлена кривая

ТМА образца №4. Исследования проводили на установке Тайтельбаума, образцы нагревались от комнатной температуры до 400 °С в атмосфере воздуха, в алюминиевой ячейке при скорости нагрева 5 °С/мин.

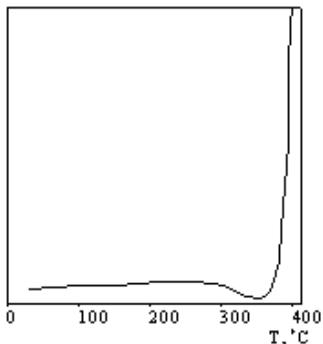


Рис. 6. ТМА кривая образца №4

Образец №4 три раза подвергался нагреву до 400 °С, при этом кривая ТМА имела практически один и тот же вид (рис. 6). Как видно, из рис. 6, существенные изменения в значении  $E$  (упругость) наблюдаются при температуре более 350 °С, после охлаждения образцов, упруго-деформационные свойства восстанавливались.

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы:

Составы на основе СКЭПТ-ЭНБ, отвержденные С-нитрозными системами вулканизации, показали высокий уровень термостабильности с  $T_{ст}^{10\%}$  до 400 °С.

Лучшие значения  $T_{ст}^{10\%}$  были получены при вулканизации композиций хиноловым эфиром ЭХ-1 в условиях низкотемпературной вулканизации.

УДК 666.968.1/2

## **ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА НЕОТВЕРЖДАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БУТИЛКАУЧУКА**

М.С. Перова, Р.Ю. Галимзянова, Ю.Н. Хакимуллин, С.И. Вольфсон

*Казанский государственный технологический университет*

На технологические и физико-механические свойства полимеров и композиций на их основе, наряду с химическим строением и стереорегулярностью макромолекул, определяющее влияние оказывает молекулярная масса (ММ) [1]. Наиболее чувствительны к молекулярным характеристикам реологические свойства полимеров, которые имеют очень важное значение при выборе не только оптимальных режимов переработки, но и условий эксплуатации эластомерных материалов.

Объектом данного исследования стали неотверждаемые композиции на основе бутилкаучука (БК). Такие композиции находят широкое применение в строительстве, машиностроении для герметизации различных соединений. Для изготовления герметиков неотверждаемого типа применяются БК, а также полиизобутилены с различной ММ. В зависимости от ММ, получаются герметики с разнообразными технологическими и техническими свойствами. Изменение молекулярной массы БК в пределах от 300 до 10-15 тысяч должно приводить к существенному изменению вязкости композиций на его основе. В связи с этим целью данной работы стало изучение влияния ММ на реологические свойства неотверждаемых композиций на основе БК.

БК различной ММ получали деструкцией в присутствии органических пероксидов. Механизм деструкции известен и хорошо изучен [2]. В качестве органического пероксида использовали  $\alpha$ -третбутилпероксиизопропил бензол (ГОСТ 14888-62). Средневязкостную молекулярную массу деструктированного БК рассчитывали по характеристической вязкости, определенной на вискозиметре Убеллоде. Реологические испытания неотверждаемых композиций проводили на капиллярном вискозиметре МРТ фирмы «Monsanto» при температурах 80, 100, 120 °С в диапазоне скоростей сдвига 3.59-728 с<sup>-1</sup> (диаметр капилляра 1,5 мм, длина 30,12 мм.).

Переработка герметизирующих композиций на основе БК осуществляется в основном механизировано, поэтому такие составы должны обладать невысокой вязкостью, легко смешиваться и экструдироваться в

диапазоне температур (100 °С – 150 °С) и скоростей сдвига (100-700 с<sup>-1</sup>). Как видно из рис. 1 ММ БК оказывает существенное влияние на эффективную вязкость композиций во всем изученном диапазоне скоростей сдвига. Интенсивность изменения эффективной вязкости от скорости сдвига с уменьшением ММ ослабевает.

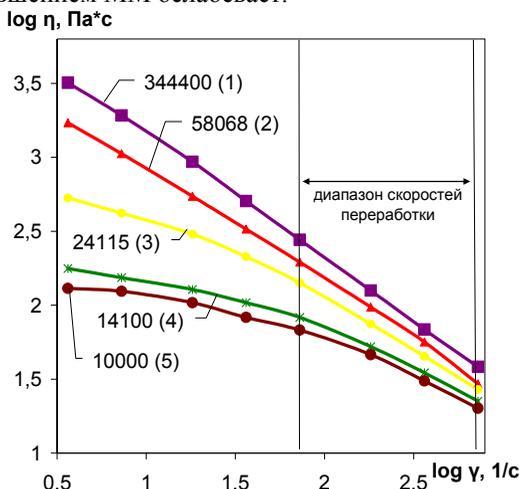


Рис. 1. Вязкость композиций на основе бутылкаучука с различной молекулярной массой при температуре 120°С. (1- композиция на основе БК-1675Н, 2-4 композиция на основе деструктурированного БК, 5- композиция на основе ПИБ-10)

Чем выше молекулярный вес БК, тем сильнее в нём развито структурообразование и тем при более низких скоростях и напряжениях сдвига совершается переход к неньютоновскому течению. Нужно отметить, что, композиции на основе деструктурированного БК ММ=14000 (кривая 4) и полиизобутилена ММ=10000 (кривая 5) имеют близкие значения эффективной вязкости во всем изученном диапазоне скоростей сдвига. Согласно данным [1] молекулярная массовое распределение для изучаемых систем равна 2, а молекулы БК линейны.

На рис. 2 представлена зависимость вязкости от ММ БК при разных скоростях сдвига. У кривых в диапазоне низких и средних скоростей сдвига наблюдается «перелом», по-видимому, соответствующий значению критической ММ. Достижение критической ММ принято связывать с появлением в полимере пространственной сетки узлов зацеплений макромолекул, которые характеризуются слабыми межмолекулярными взаимодействиями и соответственно низким потенциальным барьером [1]. Надо отметить, что для деструктурированного БК  $ММ_{критич}$  соответст-

вует 17000, что согласуется с литературными данными для полиизобутилена [3].

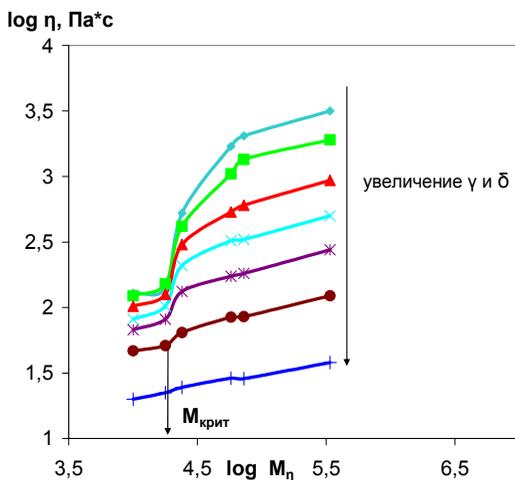


Рис. 2. Изменение характера зависимости вязкости композиций на основе деструктурированного БК от средневязкостной молекулярной массы с увеличением скорости и напряжения сдвига. Температура 120 °С

Хорошо известно что существенным недостатком герметиков на основе БК является ползучесть при нагревании выше +70 °С и медленная хладотекучесть при комнатных условиях, выражающаяся в появлении необратимых деформаций под воздействием небольшой нагрузки [4] Вместе с этим герметизирующих композиций должны обладать способностью сохранять стабильность формы температурном интервале эксплуатации (от -40 °С до +80 °С) при отсутствии или наличие минимальной деформации.

Один из реологических параметров, на основании которого можно прогнозировать стабильность композиции при хранении и эксплуатации — наибольшая ньютоновская вязкость ( $\eta_0$ ). Наибольшая ньютоновская вязкость или вязкость неразрушенной структуры отвечает такой совокупности состояний полимерной системы, при которой на основании одних измерений вязкости нельзя обнаружить изменений структуры под влиянием деформирования. То есть, можно сказать, что принудительная перестройка структуры в полимерной системе под действием сдвига совершается медленнее, чем под действием теплового движения [5]. Влияние ММ деструктурированного БК на наибольшую ньютоновскую

вязкость композиций при температуре соответствующей верхнему температурному пределу эксплуатации (+80 °С) представлено на рис. 3.

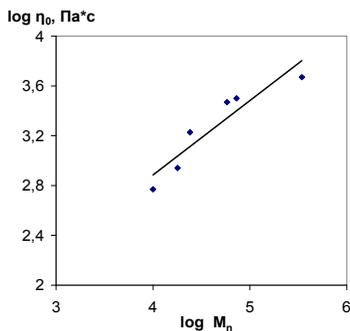


Рис. 3. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от ММ БК при температуре 80 °С

в диапазоне скоростей сдвига 3.59-728 с<sup>-1</sup>. Уменьшение ММ приводит к существенному снижению вязкости композиций и увеличению области ньютоновского характера течения. Установлено, что для композиций на основе деструктированного БК существует линейная корреляция между наибольшей ньютоновской вязкостью и средневязкостной молекулярной массой.

#### Литература

1. Вольфсон, С.И. Теоретические основы переработки эластомеров: уч. пособие / С.И.Вольфсон, И.Н.Мусин. - Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2005. – 136с.
2. Гофман, В. Вулканизация и вулканизирующие агенты / В. Гофман. – Л.: Химия, 1968. –156с.
3. Виноградов, Г.В. Реология полимеров / Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин. – М.: Химия, 1977. – 444с.
4. Смыслова, Р.А. Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучуков / Р.А. Смыслова, С.В. Котлярова. – М.: Химия, 1976. – 87с.
5. Торнер, Р.В. Теоретические основы переработки полимеров (механика процессов) / Р.В. Торнер. – М.: Химия, 1977. – 464с.

С увеличением молекулярной массы  $\eta_0$  закономерно увеличивается и, соответственно повышается стабильность в условиях моделирующих условия эксплуатации и уменьшается хладотекучесть композиций на основе деструктантов БК.

Таким образом, изучено влияние ММ деструктированного БК на эффективную вязкость при температурном диапазоне 80-120 °С

УДК 678.5.046

## **ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИФИКАЦИИ СМЕСИ ПОЛИПРОПИЛЕНА С НИТРИЛЬНЫМ КАУЧУКОМ**

Д.В. Сугоняко, А.Е. Заикин, Р.С. Бикмуллин

*ООО «Хай-Тек» Консалтинг*

*Казанский государственный технологический университет*

### **Введение**

На сегодняшний день одними из перспективных полимерных материалов являются масло-бензостойкие термоэластопласты (ТЭП). Одним из таких ТЭП, является ТЭП на основе нитрильного каучука и полипропилена. При получении подобных ТЭП возникает необходимость их пластификации для регулирования твердости и вязкости расплава. Но, вместе с тем известно, что в многофазных смесях полимеров пластификатор может неравномерно распределяться между фазами [1].

Поэтому представляло интерес изучить поведение различных пластификаторов в ТЭП на основе смеси кристаллизующегося ПП с нитрильным каучуком и её влияние на свойства смеси.

### **Объекты и методы исследования**

В качестве объектов исследования была выбрана смесь кристаллического полипропилена (ПП) с аморфным бутадие-нитрильный статистическим сополимером марки СКН-40, содержащим 39 масс. % связанного акрилонитрила. В качестве пластификаторов были выбраны 4 наиболее распространённых и сравнительно доступных жидкости: дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), трикрезилфосфат (ТКФ) и минеральное парафиновое масло (ПМ).

Смешение полимеров с пластификаторами и другими компонентами осуществлялось в двухроторном смесителе "Брабендер" при температуре 180 °С. В процессе смешения фаза СКН-40 вулканизовалась в динамических условиях за счет ввода алкилфенолоформальдегидной смолы. Показатель текучести расплава (ПТР) исследуемых смесей измерялся на капиллярном вискозиметре типа ИИРТ при температуре 190 °С и нагрузке 10 кг.

Набухание полимерных плёнок толщиной 0,5 мм в различных жидкостях измеряли при различных температурах, выдерживая их до прекращения изменения массы при набухании.

### Обсуждение результатов

С увеличением содержания таких пластификаторов как ДБФ, ДОФ и ТКФ закономерно снижается твёрдость (в среднем на 15%). Однако закономерное падение вязкости (а значит рост ПТР) наблюдается не во всех случаях.

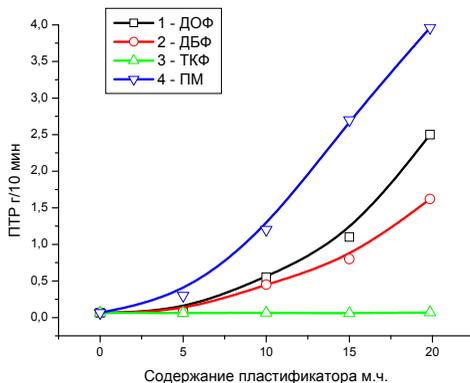


Рис. 1. Зависимость ПТР смеси СКН+ПП от содержания в них пластификатора

Отсутствие роста ПТР при пластификации образцов ТКФ весьма необычно, т.к. введение пластификаторов всегда снижает вязкость полимеров [2]. Это тем более необычно, поскольку по влиянию на твердость полимерной смеси ТКФ ведет себя как обычный пластификатор.

Отличия во влиянии пластификаторов на ПТР можно объяснить следующим образом. Известно [3], что текучесть гетерогенных систем определяется в основном текучестью дисперсионной среды. Известно, что дисперсионной средой в динамически вулканизованных ТЭП является термопласт (ПП) [1]. Можно предположить, что ДОФ и ДБФ пластифицируют фазу расплавленного ПП, а ТКФ – нет, что и приводит к наблюдаемому влиянию на ПТР расплава ТЭП. Отсутствие пластификации фазы ПП ТКФ-ом может быть вызвано его низкой растворимостью в расплаве ПП.

Для проверки этого предположения была определена растворимость пластификаторов в ПП и СКН (рис. 2).

Данные по набуханию (рис. 2) позволяют с довольно большой долей вероятности предположить то, как распределятся пластификаторы между полимерными фазами в ТЭП при температуре их получения (180 °С). ПМ почти полностью находится в фазе ПП. ДБФ и ДОФ частично нахо-

дятся в фазе СКН, частично в фазе ПП. ТКФ находится преимущественно в фазе СКН. Такое распределение пластификаторов хорошо согласуется с данными по изменению ПТР (рис. 1). Так, ПМ наиболее эффективно понижает вязкость ТЭП, т.к. практически весь находится в расплаве ПП. ДБФ и ДОФ в меньшей степени увеличивают ПТР ТЭП так как только частично находятся в фазе ПП. ТКФ не повышает ПТР ТЭП, поскольку практически полностью находится в фазе СКН. ДОФ сильнее повышает ПТР, поскольку в большей концентрации находится в фазе ПП, чем ДБФ.

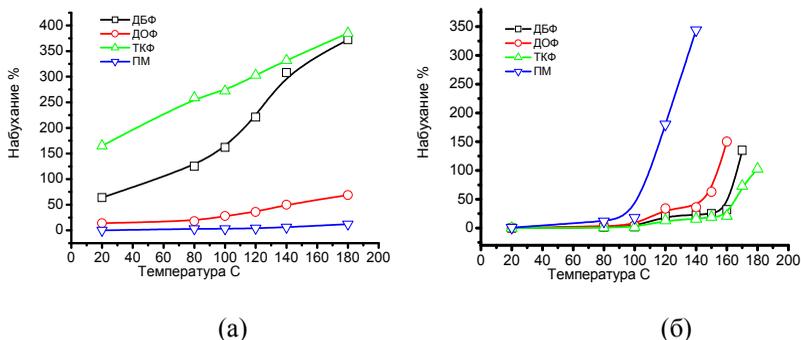


Рис. 2. Зависимость набухания вулканизированного СКН (а) и ПП (б) в различных пластификаторах от температуры

ПП практически не набухает в выбранных пластификаторах при комнатной температуре (рис. 2). Пластификаторы, введенные в расплав ПП, в процессе охлаждения почти полностью выпотевают из него. Это обусловлено кристаллизацией ПП. Масло ПМ так же не растворимо и в СКН. Поэтому введенное в ТЭП масло при охлаждении выпотекает из него.

ДБФ, ДОФ и ТКФ, введенные в количестве до 20 м.ч., не выпотевают из ТЭП (экспозиция более 1 года). Такое возможно только в одном случае, если эти пластификаторы мигрируют в фазу СКН и растворятся в ней. Близкая эффективность этих трех пластификаторов по снижению твердости ТЭП подтверждает такую миграцию.

Воспроизводимость значений ПТР и твердости в процессе многократных циклов нагрева и охлаждения ТЭП свидетельствует о довольно быстрой миграции этих пластификаторов из СКН в ПП при плавлении, и из ПП в СКН при охлаждении.

Для оценки приблизительной скорости миграции пластификатора между фазами был проведен модельный эксперимент. Пленки ПП и

пластифицированного ДБФ эластомера СКН толщиной 0,5 мм совмещали между двумя металлическими пластинами и выдерживались при температуре 180 °С. Через определенные промежутки времени пленки резко охлаждали, расслаивали, и по изменению массы определяли степень миграции пластификатора между пленками (рис. 3).

Видно (рис. 3), что даже при толщине пленок 0,5 мм процесс миграции ДБФ из СКН в ПП заканчивается через 3,5-4 часа. Учитывая, что размер фаз, образованных полимерными компонентами в смеси ПП с СКН не превышает 50 мкм, можно предположить, что в ТЭП процесс миграции пластификатора занимает несколько минут.

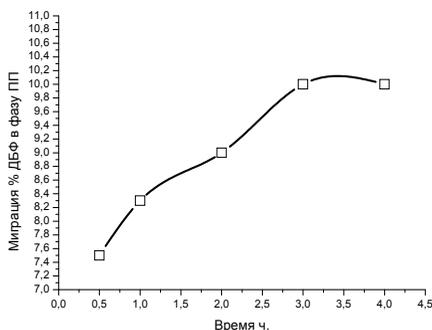


Рис. 3. Миграция ДБФ из пленки завулканизированного СКН в пленку ПП при 180 °С

Таким образом, показано, что различные пластификаторы распределяются между фазами смеси ПП с СКН неравномерно и в соответствии с их растворимостью в этих полимерах. Плавление и кристаллизация ПП при изменении температуры существенно меняет растворимость в нем пластификаторов, вызывая миграцию некоторых из них между фазами, что существенно влияет на свойства ТЭП.

#### Литература

1. Кулезнев, В.Н. Смеси полимеров / В.Н.Кулезнев. - М.: Химия, 1980. – 302 с.
2. Барштейн, Р.С. Пластификаторы для полимеров / Р.С.Барштейн, В.И.Кирилович, Ю.Е. Носовский. - М.: Химия, 1982.
3. Козлов, П.В. Физико-химические основы пластификации полимеров / П.В. Козлов, С.П. Папков. - М.: Химия, 1982.

УДК 547.564.14

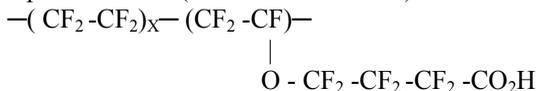
**ПРОЦЕССЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ В КОМПОЗИТНОЙ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ КАРБОКСИЛЬНЫЕ И СУЛЬФО-ГРУППЫ**

С.Л. Шестаков, А.А. Павлов<sup>1</sup>, А.В. Максимычев, В.И. Волков<sup>1</sup>

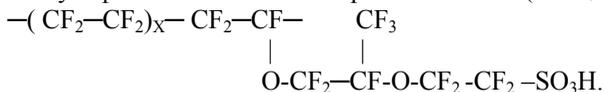
*Московский физико-технический институт  
<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН*

Полимерные мембранные электролиты для топливных элементов привлекают пристальное внимание как компоненты перспективных источников энергии, которые потенциально могут уменьшить потребление ископаемых топлив и снизить выбросы двуокиси углерода [1]. В качестве основы катионообменных мембран широко применяются полимеры и смеси полимеров, содержащие сульфогруппы  $-SO_3^-$ . Перфторированные мембраны Nafion®, содержащие в качестве ионогенных  $SO_3^-$  группы, наиболее часто используются в топливных элементах и являются своего рода «эталоном» для полимерных мембранных электролитов. В качестве недостатков Nafion® отмечаются высокая стоимость, неудовлетворительная стабильность при высоких температурах, избыточное набухание в воде, низкая избирательность ионной проницаемости, высокая проницаемость для газов [1]. Предполагается, что наличие в мембране наряду с сульфогруппами кислотных карбоксильных групп позволит уменьшить указанные недостатки [2].

В данной работе методами твердотельного ядерного магнитного резонанса (MAS-ЯМР), ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследована  $H^+$ -форма композитной мембраны, полученной путем совместного пресования при температуре 260-270 °С двух пленок: слоя карбоксильной мембраны Ф-4КФ (толщиной ~70 мкм)



и слоя сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК (толщиной ~100 мкм).



Методом импедансометрии исследовалась  $\text{Na}^+$ -форма данной мембраны. Композитные мембраны были изготовлены в ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург и предоставлены в наше распоряжение С.В. Тимофеевым.

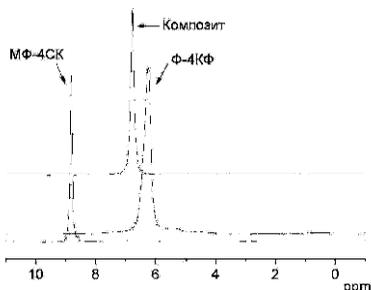


Рис. 1. Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР мембраны Ф-4КФ, композитной мембраны и мембраны МФ-4СК

сигналы, отвечающие протонам, связанным с карбоксильными группами ( $\sim 6$  м.д.) и с сульфогруппами ( $\sim 9$  м.д.) в спектре не проявляются (рис. 1). Методом ЯМР с ИГМП показано наличие в композитной мембране единственного коэффициента самодиффузии протонов, величина которого составляет  $D = 1.1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ .

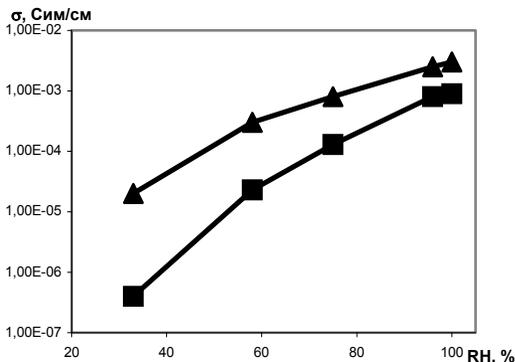


Рис. 2. Проводимость мембран в  $\text{Na}^+$ -форме. Верхняя кривая – композитная мембрана, нижняя – мембрана Ф-4КФ

В спектре протонного MAS-ЯМР (500 МГц) композитной мембраны при относительной влажности около 60% обнаруживается одна линия с химическим сдвигом  $\sim 7$  м.д. и шириной  $\sim 60$  Гц (рис. 1). Отдельные сигналы, отвечающие протонам, связанным с карбоксильными группами

Исследования методом импедансометрии проводимости композитных мембран в  $\text{Na}^+$ -форме показали, что удельная электропроводность композитной мембраны ( $2 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$  при относительной влажности 58%) примерно в три раза превышает удельную электропроводность карбоксильной мембраны Ф-4КФ (рис. 2).

Вид спектра  $^1\text{H}$ -ЯМР, а также наличие единственного коэффициента самодиффузии

в композитной мембране, позволяют предположить, что имеет место быстрый протонный обмен между гидратными комплексами групп  $\text{CO}_2\text{H}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_3\text{H}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Условие быстрого протонного обмена ( $\Delta\omega\cdot\tau \ll 1$ , где  $\Delta\omega$  - разность резонансных частот компонентов,  $\tau$  - время перехода протона между состояниями) с учетом измеренной величины коэффициента самодиффузии  $D$  позволяет оценить среднюю длину диффузии протонов  $L \sim 100$  нм. Полученный таким образом линейный размер существенно меньше толщины каждого из слоев композитной мембраны.

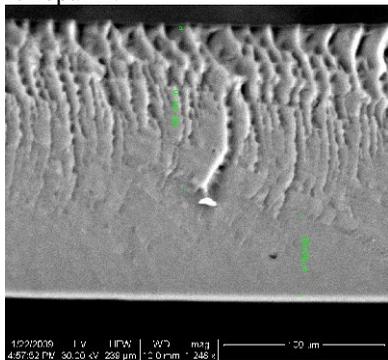


Рис. 3. Микроизображение поперечного скола композитной мембраны

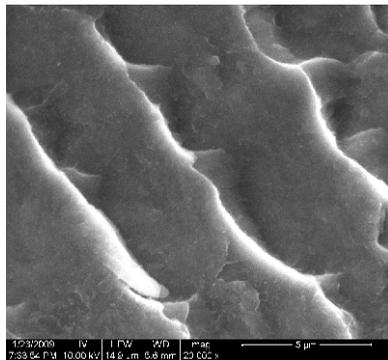


Рис. 4. Эффект наноструктурирования в композитной мембране

Результаты исследования методами ЯМР высокого разрешения и ЯМР с ИГМП могут найти свое объяснение, если предположить, что в композитной мембране происходит перемешивание ионогенных групп  $\text{CO}_2\text{H}$  и  $\text{SO}_3\text{H}$  в масштабе  $\sim 100$  нм, приводящее к перекрыванию их гидратных оболочек и быстрому протонному обмену между ними. Для проверки этого предположения композитные мембраны исследованы методом СЭМ.

Микроизображения поперечного скола и поверхности композитной мембран, полученные методом СЭМ и приведенные на рис. 3 и 4, показывают наличие упорядоченной пористо-ячеистой структуры, характерные пространственные масштабы которой находятся в микронном и субмикронном диапазонах. Наблюдаемая на микроизображениях упорядоченная структура отсутствует в каждой из индивидуальных пленок, используемых для формирования композитной мембраны.

Можно предположить, что упорядоченная структура (рис. 3 и 4) образуется в процессе формирования композитной мембраны и отражает «перемешивание» ионогенных групп  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_3$  в нанометровом мас-

штабе. Увеличение площади активной поверхности мембраны в процессе наноструктурирования приводит к уменьшению плотности тока на межфазной границе и уменьшению вклада поверхностной поляризации в измеряемую величину электрического сопротивления композитной мембраны.

Аналогичные эффекты наблюдались в работе [3] для щелочного боргидридного топливного элемента. Замена углеродного анода на анод, изготовленный из многослойных углеродных нанотрубок, привела к увеличению удельной мощности топливного элемента в два раза до 44 мВт/см<sup>2</sup>. Увеличение эффективности топливного элемента в работе [3] связывают с возрастанием каталитической активности вследствие увеличения площади поверхности анода.

#### Литература

1. Preparation of polymer electrolyte membranes consisting of alkyl sulfonic acid for a fuel cell using radiation grafting and subsequent substitution/elimination reactions / S.Tahashi, H.Okonogi, T.Hagiwara et al. // J. Membrane Science. – 2008. – 324. – P.173-180.
2. Liu, J. A novel route for the preparation of hybrid zwitterionic membranes containing both sulfonic and carboxylic acid groups / J.Liu, T.Xu, Y.Fu. // J. Appl.Polym. Sci. – 2008. – V.107. – P.3033-3041.
3. Deshmukh, K. New borohydride fuel cell with multiwalled carbon nanotubes as anode: A step towards increasing the power output / K.Deshmukh, K.S.V.Santhanam // J. Power Sources. – 2006. – 159. – P. 1084-1088.

УДК 53.092:532.72: 608.2:66.021.3

## МОДИФИКАЦИЯ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН<sup>1</sup>

С.Е. Царьков, Г.Н. Бондаренко, А.В. Волков, Ю.В. Костина

*Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного  
Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

### Введение

Аморфный стеклообразный полимер поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП) является перспективным мембранным материалом для нанофльтрации неводных сред [1]. Наличие неотрелаксированного свободного объема, доля которого составляет более 25%, обеспечивает высокие значения проницаемости. В работах [1-3] было показано, что проницаемость по этанолу, нормированная на толщину сухой мембраны ( $P_{d_{сух}}$ ), составляет  $4,3 \div 4,9 \cdot 10^{-6}$  кг·м/м<sup>2</sup>·ч·атм., что превышает аналогичные значения для коммерчески доступных мембран, таких как MPF-50, Membrane D и др., более чем на порядок.

Таблица 1

**Характеристики ПТМСП-мембран до и после обработки  
в низкотемпературной плазме**

Образец	$\theta, ^\circ$		$W_a, \text{мДж/м}^2$		$\gamma, \text{мДж/м}^2$		
	вода	глицерин	вода	глицерин	$\gamma$	$\gamma^p$	$\gamma^d$
Исходный	92	81	70,3	73,3	22,3	4,8	17,5
Анод, 50 мА, 60 с	14	7	143,4	126,3	70,8	52,8	18,0

Наиболее перспективным методом для повышения значения данной характеристики считается модификация поверхности мембраны низкотемпературной плазмой [4]. Данный метод успешно зарекомендовал себя для улучшения селективных свойств ПТМСП-мембран для процессов газоразделения [5].

### Экспериментальная часть

В работе исследовались пленки ПТМСП (катализатор TaCl<sub>5</sub>/TIBA) толщиной 20-24 мкм, получаемые методом полива на целлофан 0,5 масс.% раствора полимера в циклогексане. Характеристическая

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №08-03-00677-а.

вязкость при 25 °С в толуоле составляла 6.5 дл/г, содержание цис-изомеров 45%.

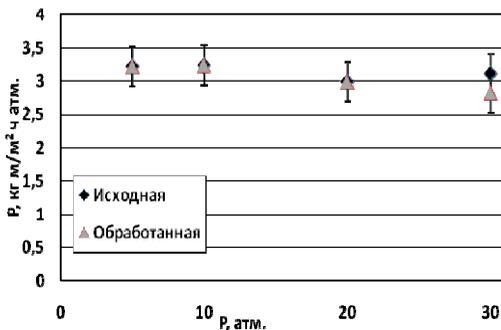


Рис. 1. Зависимость проницаемости этанола через исходную и обработанную ПТМСП мембрану от трансмембранного давления

Обработку образцов ПТМСП в плазме тлеющего разряда постоянного тока проводили по методике, представленной в работе [4]. Сила тока на аноде составляла 50 мА, время обработки - 60с.

Для определения коэффициента удерживания мембран использовались модельные красители: Сафранин О (положительный, 350Да), Растворитель Синий 35 (не заряженный, 350Да), Ремазол Бриллиантовый Синий Р (отрицательный, 626Да).

В качестве органического растворителя был выбран этанол. Для определения коэффициента удерживания мембран использовались модельные красители: Сафранин О (положительный, 350Да), Растворитель Синий 35 (не заряженный, 350Да), Ремазол Бриллиантовый Синий Р (отрицательный, 626Да).

Эксперименты проводились в установке нанофильтрационного разделения органических сред, оснащенной ячейкой тупикового типа с системой перемешивания в диапазоне давлений 5-30 атм. Активная площадь мембраны составляла  $3,32 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ .

### Результаты и обсуждения

Характеристики исходных и модифицированных в плазме образцов ПТМСП представлены в табл. 1. Как видно, исходная ПТМСП-мембрана обладала ярко выраженным гидрофобным характером:  $\theta = 92^\circ$  и  $81^\circ$  для воды и глицерина, соответственно. После воздействия разрядом постоянного тока отмечалось уменьшение угла смачивания ( $\theta$ ), что свидетельствует о гидрофилизации поверхности мембран. Гидрофильные свойства сохраняются даже после 30 дней экспериментов.

На рис. 1 видно, что проницаемость (нормированная на толщину сухой мембраны) ПТМСП-мембран до и после обработки одинакова в пределах погрешности и составляет  $3,1 \pm 0,3 \text{ кг} \cdot \text{м} / \text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$ . Полученные значения проницаемости оказались ниже представленных в литературе ( $4,3\text{-}5,0 \cdot 10\text{-}6 \text{ кг} \cdot \text{м} / \text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$ ) [1-3]. Это может быть связано, с различиями



Рис. 2. Значения удерживания модельных красителей исходной и обработанной ПТМСР мембран при трансмембранном давлении 30 атм

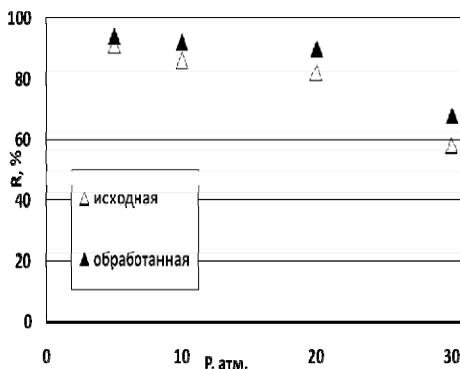


Рис. 3. График зависимости удерживания модельного красителя Ремазол исходной и обработанной в низкотемпературной плазме мембранами ПТМСР от приложенного трансмембранного давления

В ходе работы также были проведены исследования зависимости коэффициента удерживания модельного красителя «Ремазол» от приложенного трансмембранного давления (рис. 3). Как видно из графика с уменьшением давления значения удерживания красителя растут, что может быть объяснено наличием эффекта концентрационной поляриза-

в микроструктуре используемых ПТМСР мембран, а также конструкцией используемых нанофильтрационных ячеек.

На рис. 2 представлены результаты проведенных опытов по определению значений удерживания модельных красителей для исходных и модифицированных ПТМСР при трансмембранном давлении равном 30 атм.

Видно, что для положительно заряженного красителя «Сафранин О» значение удерживания не изменилось, в то же время для нейтрального красителя с такой же молекулярной массой «Растворитель Синий 35» отмечалось незначительное увеличение с -4 до 0%. Наибольший положительный эффект был отмечен для отрицательно заряженного красителя «Ремазол» (с 52 до 68%). В работе [1] были получены сходные значения удерживания для нейтрального красителя «Растворитель Синий 35».

ции или облегчением транспорта красителя вследствие увеличения потока растворителя через мембрану

### Выводы

Полученные результаты позволяют говорить о перспективности применения метода модификации поверхности наночистотных мембран, в частности на базе ПТМСИ в плазме тлеющего разряда постоянного тока. Данный метод не оказывает негативного влияния на проницаемость органического растворителя через мембрану, при этом величина удерживания отрицательно заряженных частиц увеличивается. Важно отметить, что гидрофилизация поверхности сохраняется в ходе наночистотной более 30 дней. Не менее важным преимуществом данного метода обработки мембран является его простота.

Авторы выражают благодарность зав.лабораторией №23 ИНХС РАН к.х.н. Хотимскому Валерию Самуиловичу за любезно предоставленные образцы полимера ПТМСИ.

### Литература

1. Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] as a solvent resistance nanofiltration membrane material/ A.V.Volkov, D.F.Stamatialis, V.S.Khotimsky et al. //JMS -2006 - №281 - С. 351-357.
2. Separation of alcohol aqueous solutions by reverse osmosis and pervaporation using a poly(1-trimethylsilyl)-1-propyne) membrane/ S.Tanimura, K.Yamaguchi, S.Nakao et al. // J. Chem. Eng. Jpn. - 1992 - №25 - С. 580-585.
3. Tanimura, S. Ethanol-selective membrane for reverse osmosis of ethanol/water mixture/ S.Tanimura, S.Nakao, S.Kimura // AIChE J. -1990 - №36 - С. 1118-1120.
4. Изменение свойств поверхности поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] под воздействием разряда постоянного тока/ А.Б.Гильман, В.В.Волков, А.И.Драчёв и др. // Хим.выс.энерг. - 2000 - №.34, - С. 304-308.
5. Plasma fluorination of organosilicon polymeric films for gas separation applications/ S.Yu.Borisov, V.S.Khotimsky, A.I.Rebrov et al. // JMS – 1997 – 125 – С. 319-329.

УДК 546.03

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ СУЛЬФИДА КАДМИЯ В МАТРИЦЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА<sup>1</sup>

В.Ю. Кузнецова\*, А.В. Макарова\*, Д.М. Бештанко\*,  
И.Д. Кособудский\*\*, Н.М. Ушаков\*\*

*\*Саратовский государственный университет*

*\*\*Саратовский филиал Института радиотехники и электроники*

В настоящее время можно отметить постоянно растущий интерес исследователей к проблеме синтеза наночастиц и наносистем и изучению их свойств. Благодаря наличию наноструктур появляется возможность контролировать рост наночастиц и их распределение по размерам. Эти факторы в значительной мере определяют уникальные свойства (каталитические, магнитные, полупроводниковые и т.д.) нанокомпози- тов и, в конечном счете, их применение.

Были проведены исследования по синтезу, структуре и свойствам наночастиц соединений d-металлов в матрицах полиэтилена высокого давления (ПЭВД), ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) и полипропилена изотактического (ПП). Таким образом, был использо- ван ряд полимеров с последовательным усложнением структуры:

$n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$  – полиэтилен;

$n\text{CF}_2=\text{CF}_2 \rightarrow [-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$  – политетрафторэтилен;

$n\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3) \rightarrow [-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$  – полипропилен.

Свойства нанокомпози- тов зависят не только от размеров наноча- стиц, но и от метода приготовления. Поэтому так важны исследования наночастиц, стабилизированных разными методами в различных поли- мерных матрицах. Используемые полимеры позволяют изучать 2 типа стабилизации. Для ПЭВД и ПП характерна стабилизация наночастиц в объеме матрицы. В то время как для УПТФЭ характерна стабилизация на поверхности микрогранул. В зависимости от этого предполагается изменение свойств.

Наночастицы, стабилизированные полимерными матрицами, были получены по аналогии с ранее описанной методикой термодеструкции

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (грант 06-08-10110), грант МинОиН РФ РНП 2.2.1 /575.

координационных комплексов тиомочевины и солей соответствующих металлов.

Методом дифференциального термического анализа (ДТА) были определены температурные условия синтеза с учетом выбора полимерной матрицы. Учитывая температуру деструкции ПЭВД и ПП и температуру начала образования CdS ( $\geq 200$  °C), указанную в литературных данных, для синтеза оптимален интервал температур 200-220 °C.

В исследуемых образцах идентифицированы фазы - CdS и соответствующих полимеров. На дифрактограмме образцов, содержащих CdS в ПЭВД, видны интенсивные рефлексы, принадлежащие ПЭВД. Присутствуют сильно уширенные рефлексы, соответствующие кубическому сульфиду кадмия со структурой сфалерита. Так же отмечены рефлексы, соответствующие гексагональной структуре вюрцита. Сильно уширенные рефлексы на дифрактограммах свидетельствуют о наноразмерности исследуемых объектов. Отсутствие остальных дифракционных максимумов, характерных для сульфида кадмия, на дифрактограммах может свидетельствовать о несовершенной структуре кристаллитов в образцах.

Аналогичные исследования были проведены для наночастиц CdS в матрице ПП. Идентификация состава синтезированных наночастиц осуществлялась методом рентгенофазового анализа. В исследуемых образцах идентифицированы фазы - CdS и ПП. На дифрактограмме обнаружены несколько интенсивных рефлексов, принадлежащих ПП. На дифрактограмме образцов нанокомпозитов, содержащих наночастицы CdS, присутствуют сильно уширенные рефлексы, максимумы которых располагаются, соответствующие кубическому сульфиду кадмия со структурой сфалерита.

Также рентгенофазовый анализ был проведен и для образцов, содержащих наночастицы CdS в матрице УПТФЭ. Обнаружено присутствие рефлексов фаз сфалерита и вюрцита подобно дифрактограмме частиц CdS в полиэтилене. Рефлексы сульфида кадмия имеют меньшую полуширину, чем у наночастиц в полиэтилене, что говорит о более совершенной структуре дальнего порядка кристаллитов и увеличении размера наночастиц на поверхности наногранул УПТФЭ.

Размер наночастиц, стабилизированных в полимерных матрицах, определялся при помощи просвечивающей электронной микроскопии. Размер наночастиц был получен на основании цифровых методов обработки растровых изображений микрофотографий. Результаты обработки изображений показали, что в композиционных наноматериалах на основе ПЭВД с концентрациями CdS 5, 10, 20 масс.% средний размер частиц составляет  $1,5 \pm 0,1$  нм,  $2,3 \pm 0,1$  нм и  $2,7 \pm 0,1$  нм соответственно. В свою

очередь, для наночастиц в матрице ПП для концентраций 5, 10, 20 масс.% характерны следующие размеры:  $2 \pm 1$  нм,  $5 \pm 1$  нм и  $10 \pm 1$  нм соответственно. Аналогичные исследования были проведены для наночастиц в матрице УПТФЭ. Средний размер для концентраций 5, 10 масс.% составляет  $5 \pm 1$  нм,  $8 \pm 1$  нм соответственно. Таким образом, для наночастиц с поверхностным типом стабилизации наблюдается небольшое увеличение размеров частиц.

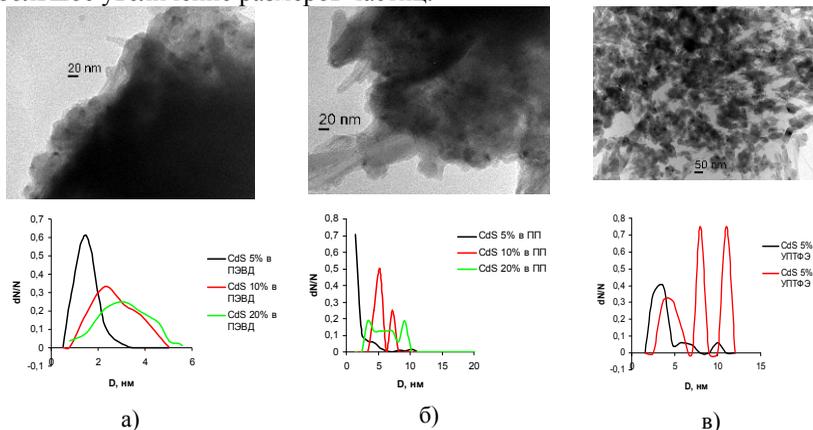


Рис. 1. Микрофотографии полученных образцов и распределение частиц по размерам в матрицах ПЭВД (а), ПП (б) и УПТФЭ (в)

Исследованные полимеры являются диэлектриками, и поэтому получение материалов с проводящими свойствами на их основе представляется важным. Была исследована зависимость удельного сопротивления полученных образцов композитных материалов от массовой доли наночастиц. Обнаружено, что с увеличением концентрации удельное сопротивление образцов уменьшается. Кроме того, с увеличением концентрации тангенс угла диэлектрических потерь возрастает. В образцах нанокомпозитов, содержащих CdS на основе матриц ПЭВД и ПП были обнаружены гистерезисные явления для диэлектрических потерь во время цикла нагрев – охлаждение образца. Измерение диэлектрической проницаемости нанокомпозитов со стабилизацией наночастиц CdS на поверхности микрогранул УПТФЭ показало, что величиной диэлектрической проницаемости нанокомпозитов можно легко управлять с помощью изменения концентрации сульфида кадмия. Аналогичная зависимость обнаружена и на образцах CdS в матрице полипропилена.

Хорошо известно, что порошки сульфида кадмия применяют для получения люминофоров. В работе исследованы люминесцентные свой-

ства материалов, содержащих наночастицы сульфида кадмия. Как следует из полученных спектров в исследуемой области (от 400 до 700 нм) для чистых полимеров и массивного сульфида кадмия интенсивность люминесценции низкая. Для композита, содержащего наночастицы CdS в матрице ПЭВД, обнаружено, что нанокompозит люминесцирует, при чем наблюдается смещение полос люминесценции в коротковолновую область (от 550 до 575 нм) при уменьшении концентрации наночастиц в матрице и, следовательно, размера наночастиц. Аналогичная зависимость наблюдается и для частиц в матрице ПП, причем интенсивность люминесценции в этом случае возрастает примерно в десять раз по сравнению с результатами, полученными для ПЭВД. Кроме того, для нанокompозитов, содержащих наночастицы CdS в матрице ПП, полосы люминесценции смещаются в еще более коротковолновую область (от 400 до 450 нм). В тоже время образцы, содержащие наночастицы CdS на поверхности УПТФЭ, не люминесцируют в этой области совершенно.

### **Выводы**

1. Разработана методика синтеза полупроводниковых наночастиц типа АII BVI в матрицах полимеров. Доказано, что тип стабилизации наночастиц (межмолекулярный или поверхностный) оказывает влияние на средний размер наночастиц сульфида кадмия;
2. Исследование структуры наночастиц показало, что структура синтезированных наночастиц CdS зависит от выбора исходного прекурсора и мало зависит от типа полимерной матрицы (ПЭВД, ПП или УПТФЭ);
3. Обнаружено, что с увеличением концентрации наночастиц удельное сопротивление образцов нанокompозитов уменьшается, а электропроводность увеличивается.

УДК 541.64

## МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФИДОВ

Б.А. Зачернюк, А.Ю. Васильков, Е.Н. Соловьева, Н.С. Чернова,  
Е.Н. Родловская, Т.А. Силкина, В.И. Неделькин

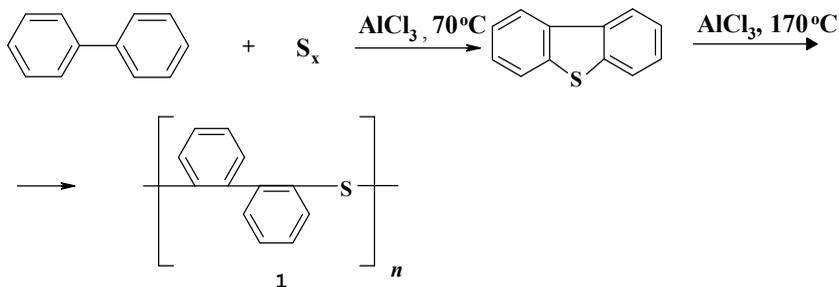
*Российский заочный институт текстильной и легкой промышленности  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН*

Введение металлов в полимерную матрицу придает полимерам дополнительный комплекс свойств (оптических, каталитических, электрофизических, магнитных и др.). Кроме того очевидна потребность в полимерных материалах, способных выдерживать интенсивное воздействие физических и химических факторов и обладать высокими механическими свойствами, устойчивостью к радиации и т. д. В связи с этим исследования в области синтеза металлополимеров и композитов являются актуальными.

Ранее методом металло-парового синтеза нами были разработаны железонаполненные полиариленсульфиды и нанокompозитные материалы на их основе, обладающие магнитодиэлектрическими свойствами [1]. Другим способом введения металла в ароматические полимерные структуры является их модификация карбонилами переходных металлов и их производными с образованием макромолекулярных  $\pi$ -комплексов за счет взаимодействия бензольных ядер с металлоорганическими фрагментами [2], при этом, как было показано, введение карбонил металлов VIВ группы в ароматический секстет не нарушает надмолекулярную структуру полимеров [3].

С целью разработки новых металлополимерных структур ариленисульфидного типа, учитывая высокую термо-, тепло- и химстойкость полиариленсульфидов [4], представлялось целесообразным исследовать модификацию этих полимеров введением хромтрикарбонильных групп.

В качестве объекта модификации был выбран поли-2,2'-дифениленсульфид **1**, полученный нами прямой поликонденсацией дифенила с элементной серой в присутствии  $AlCl_3$  [5]. При взаимодействии дифенила с серой сначала образуется промежуточный продукт – дибензотиофен, который далее при более высокой температуре полимеризуется с раскрытием цикла в поли-2,2'-дифениленсульфид **1** по схеме:



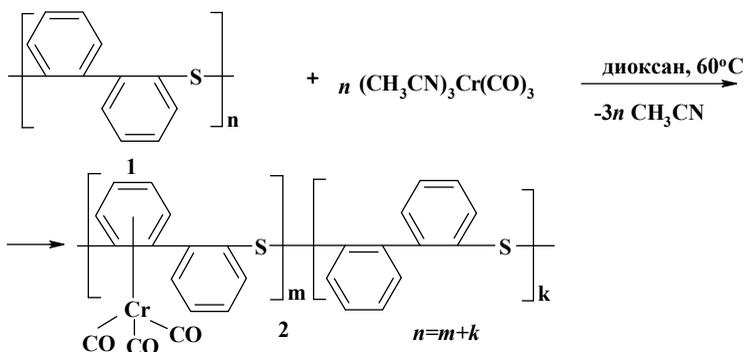
Полученный в ходе поликонденсации полимер **1** представляет собой аморфный (по данным рентгеноструктурного анализа) порошок темно-коричневого цвета, полностью растворимый при комнатной температуре в бензоле, хлороформе и других органических растворителях.

Строение полимера **1** подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  содержит 6 четких сигналов, характерных для неравноценных атомов углерода в олигомерах с *ortho*-замещенными фрагментами. В ИК-спектре полимера **1** наблюдаются полосы поглощения в области  $740\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям 1,2-замещенных бензольных колец,  $1090\text{-}1100\text{ см}^{-1}$  – колебания связей фенил–сера. В масс-спектре продуктов реакции имеются пики молекулярных ионов с  $m/z = 184$  и  $368$ , относящиеся к дибензотиофену и его димеру, а также пики продуктов фрагментации три- и тетрамеров. Наличие в масс-спектре продукта **1** пика  $m/z = 317$  принадлежит комплексу дибензотиофена с хлоридом алюминия, через образование которого, по-видимому, и протекает данная реакция.

По данным термомеханических испытаний поли-2,2'-дифениленсульфид размягчается при  $110\text{ }^\circ\text{C}$ . По данным динамического ТГА он устойчив на воздухе до  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Для введения хромтрикарбонильной группы в ароматический секстет поли-2,2'-дифениленсульфида в качестве источника  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  использовали трис(ацетонитрил)хромтрикарбонил. Реакцию проводили в абсолютном диоксане в течение 2 ч по следующей схеме:



Полученный комплекс **2** общей формулой  $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}[\text{Cr}(\text{CO})_3])_m - (\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S})_k$  охарактеризован методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. По данным элементного анализа комплекс **2** содержит 2,4 % хрома, что свидетельствует примерно о 15 % - ной координации хрома с ароматическими фрагментами макромолекулы (один атом хрома приходится на каждое седьмое ароматическое кольцо).

Подтверждением протекания координации хрома с ароматическими ядрами полимера **1** является наличие в ИК- спектре продукта **2** полос поглощения в области  $1954$  и  $1880 \text{ см}^{-1}$ , отвечающих колебаниям хром-трикарбонильных групп. В то же время полоса сильной интенсивности в области  $1091 \text{ см}^{-1}$  (колебания связи фенил–сера) свидетельствует об отсутствии возможных побочных процессов десульфидирования макромолекулы в ходе координации. Наблюдаемые сдвиги 2 м.д. ( $^1\text{H}$ ) и 40 м.д. ( $^{13}\text{C}$ ) в  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах комплекса **2** относятся к атомам водорода и углерода ароматических колец, координированных с хромом. Сдвиги 4,61 и 5,24 м.д. в спектре  $^1\text{H}$ , соответствуют  $\pi$ -связанным с  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  фениленовым фрагментам, содержащим две магнитоэквивалентные группы протонов. Это подтверждает, что ароматические ядра поли-2,2'-дифениленсульфида прореагировали с трис(ацетонитрил)-хромтрикарбонилем.

Согласно термомеханическим испытаниям уже при  $80\text{--}90^\circ\text{C}$  деформация комплекса **2** достигает  $40\text{--}45\%$ . Однако при дальнейшем повышении температуры резкого роста деформации образца не наблюдается – даже при  $500^\circ\text{C}$  его деформация составляет только  $80\%$ . Это может быть связано с отщеплением карбонильных групп при высоких температурах в данных условиях испытаний и дальнейшим структурированием образцов.

Таким образом, показана возможность образования металлополимерных комплексов за счет химической модификации полиариленсульфидов хромтрикарбонильными соединениями.

### Экспериментальная часть

Поли-2,2'-дифениленсульфид синтезировали по аналогии с методикой [5]. Для синтеза комплекса **2** смесь 0,5 г поли-2,2'-дифениленсульфида, 0,6 г  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  и 50 мл диоксана перемешивали в колбе Шленка в течение 6 ч при 60 °С. Затем реакционную массу профильтровали, к фильтрату добавляли 20 мл гексана. Выпавший осадок отфильтровали, растворили в 10 мл диоксана. Затем раствор профильтровали. После удаления растворителя из фильтрата продукт сушили при 20 °С в вакууме  $10^{-2}$  торр. Выход 0,039 г (22 %).

ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-20 в таблетках с КВг. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре VX-400 "Varian-400" в импульсном режиме. Масс-спектры снимали на приборе «Kratos MS-908» (Англия). Энергия ионизации 20–70 эВ, ток эмиссии 100 мА, температура ионизационной камеры 250–300 °С. Дифрактограммы образцов снимали на приборе ДРОН-1, используя  $\text{CuK}_\alpha$  - излучение. Термомеханические кривые сжатия записывали на приборе с постоянно приложенной нагрузкой 8.8 МПа при скорости подъема температуры 70–80 град/ч. Динамический ТГА на воздухе выполняли на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) со скоростью нагревания 5 град/ мин.

#### Литература

1. Магнитодиэлектрические композитные материалы на основе функциональных полифениленсульфидов, содержащие наночастицы железа / А.Ю. Васильков, Б.А. Зачернюк, В.И. Неделькин и др. //Ж. прикл. химии.- 2007.- Т. 80, Вып. 12.- С. 2058.
2. Сергеев, В.А. Олигомерные и полимерные  $\pi$ -аренметалл-трикарбонильные комплексы / В.А. Сергеев, Л.И. Вдовина, Н.Э. Кононенко // Высокомолек. соед. - 1982, Сер. А. - Т. 24, №6. - С. 1304.
3. Minoz-Escalona, A. Synthesis of Polystyrene Containing Transition Metals / A. Minoz-Escalona, G. Di Filippo // Macromol. Chem. - 1977. - N3. - P. 659.
4. Неделькин, В.И. Органические полимеры на основе элементной серы и её простейших соединений / В.И. Неделькин, Б.А. Зачернюк, О.Б. Андрианова // Росс. хим. журнал. - 2005. - Т. XLIX, № 6. - С. 3.
5. Сергеев, В.А. О получении олигоариленсульфидов из циклических ароматических сульфидов / В.А. Сергеев, В.И. Неделькин, В.Я. Лепилин // Высокомолек. соед. - 1979, Сер. А. - Т. 21.- №2.- С. 252.

УДК 621.798

## **СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРЕТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА И ФТОРОПЛАСТА-32Л**

И.А. Жигаева, Л.К. Салахиева, Д.М. Ханипова, М.Ф. Галиханов,  
Р.Я. Дебердеев

*Казанский государственный технологический университет*

### **Введение**

На сегодняшний день большое применение находят электреты – диэлектрики, длительно сохраняющие в окружающем пространстве электрическое поле за счёт предварительной поляризации [1, 2]. В последнее время расширяются сферы их применения – к традиционным электронике, фильтрационным системам добавляются противокоррозионная защита, герметизация узлов трения, медицина и биотехнология [2].

Смеси полярных и неполярных полимеров, которые с одной стороны будут обладать поляризуемостью в коронном разряде, а с другой – иметь свойства, необходимые для их практического использования, чрезвычайно интересны для исследований. Электреты на основе смесей полимеров изучены мало, однако в них уже обнаружен эффект повышения электретных свойств выше аддитивных значений [3, 4].

В связи с вышесказанным, целью работы было создание смесового композиционного материала и изучение его электретных характеристик.

### **Экспериментальная часть**

В данной работе изучали электретные свойства (электретная разность потенциалов  $U_{ЭРП}$  и эффективная поверхностная плотность заряда  $\sigma_{эф}$ ) смесей полистирола (ПС) и статистического сополимера винилиденфторида и трифторхлорэтилена (Фторопласт-32Л) различного состава.

Смешение полимеров осуществляли на лабораторных вальцах при температуре 170 °С и времени смешения 5-15 мин. Приготовление пластинок толщиной 1,0 мм осуществляли прессованием по ГОСТ 12019–66 при 190 °С и времени выдержки под давлением 5 мин. Поляризация в коронном разряде полимерных пленок осуществляли с напряжением поляризации – 35 кВ, временем поляризации – 30 сек. Перед поляризацией пленки выдерживались при 100 °С в течение 10 минут в термощкафу.

Измерение электретной разности потенциалов  $U_{ЭРП}$  проводили методом вибрирующего электрода по ГОСТ 25209-82. Поверхностную плотность зарядов  $\sigma_{эф}$  рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{эф} = U_k \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 / \delta,$$

где  $U_k$  - компенсирующее напряжение ( $U_{ЭРП}$ ),  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость полимера,  $\varepsilon_0$  - электрическая постоянная;  $\delta$  - толщина электрета [1]. Погрешность измерения свойств – не более 3 %.

### Результаты и их обсуждение

Среди многочисленных способов изготовления полимерных электретов привлекательным выглядит метод поляризации полимеров в коронном разряде, благодаря простоте аппаратуры и довольно высокой скорости [1, 2]. При этом происходит инжекция носителей зарядов (электронов, ионов) внутрь полимера с образованием гомозаряда. Носители зарядов попадают в энергетические ловушки, подразделяющиеся по геометрическому расположению на поверхностные и объемные. Поверхностными ловушками могут служить химически активные примеси, специфические поверхностные дефекты, вызванные процессами окисления, адсорбированные молекулы. В качестве объемных ловушек часто выступают ионы примесей, свободный объем полимера, дефекты мономерных единиц, нерегулярности в цепях и несовершенства кристаллитов [2]. При этом роль той или иной категории ловушек в общей поляризации полимеров до конца не выяснена. Носители зарядов в процессе хранения электретов могут высвобождаются из ловушек, перезахватываясь при этом другими ловушками – происходит диффузия носителей зарядов в объеме полимерных электретов.

Определенный вклад в общую поляризацию полимеров вносит поляризация Максвелла–Вагнера (поляризация на границе раздела фаз за счет разности в электрических проводимостях фаз). Для частично кристаллических полимеров (например, полиэтилена) роль ловушек выполняют участки границы раздела между аморфной и кристаллической областями. В гетерогенных смесях полимеров, где присутствует граница раздела фаз, образованными различными полимерами, роль энергетических ловушек в большей степени может выполнять именно она. Представляется, что, изменяя соотношение полимеров в гетерогенной смеси полимеров можно увеличивать или уменьшать общую площадь границы раздела фаз и тем самым регулировать электретные свойства композиций. Для подтверждения данной гипотезы были изучены особенности поляризации гетерогенных смесей полистирола и фторопласта различного состава.

В работе показано, что при вариации состава полимерных смесей полистирола с сополимеров винилиденфторида и трифторхлорэтилена изменяются их электретные свойства, причем характеристики композиций значительно выше свойств индивидуальных полимеров (рис. 1, 2).

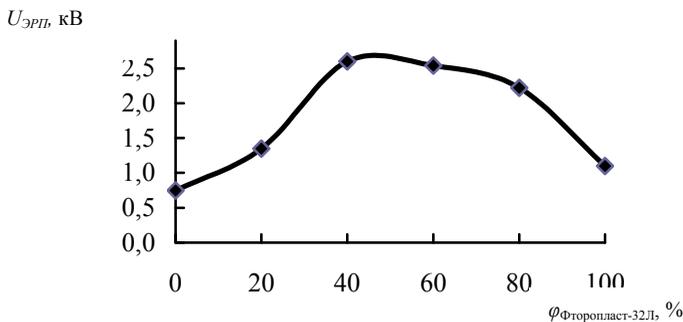


Рис. 1. Зависимость электретной разности потенциалов смесей ПС-Фторопласт-32Л от соотношения компонентов на 20-е сутки хранения

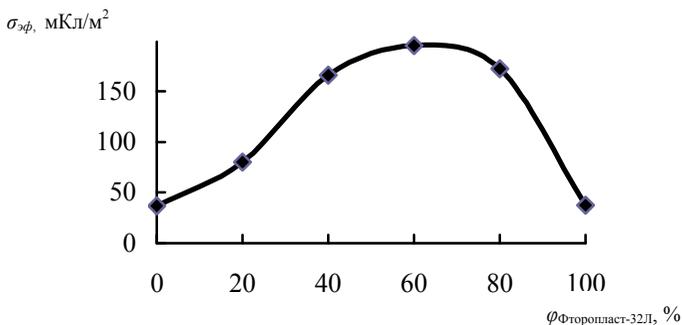


Рис. 2. Зависимость эффективной поверхностной плотности зарядов смесей ПС – Фторопласт-32Л от соотношения компонентов на 20-е сутки хранения

Наблюдаемую экстремальную зависимость  $U_{\text{ЭРП}}$  и  $\sigma_{\text{эф}}$  от состава смеси полимеров можно объяснить доминирующей ролью поляризации Максвелла – Вагнера (на границе раздела фаз) в формировании и трансформации электретного состояния в смесевых композициях в отличие от объемно-зарядовой и дипольной поляризации, характерной для однородных материалов.

Видно (рис. 1, 2), что фторопласт обладает лучшими электретными свойствами, чем полистирол. Логично, что чем больше в смеси полимеров более электризуемого полимера, тем должны быть больше значения её электретных характеристик. Именно поэтому наблюдается эффект смещения максимума кривой «электретные свойства – состав» в сторону преобладающего содержания в смеси Фторопласта-32Л (рис. 1, 2).

Таким образом, используя результаты работы, можно создавать электреты с заранее заданными свойствами на основе смесей полимеров регулированием соотношения компонентов в них.

Результаты работы согласуются с данными, полученными ранее для смесей полимеров [3-6], и могут быть применены для научно обоснованного подхода к созданию полимерных электретов с высокими и стабильными электретными характеристиками.

#### Литература

1. Электреты / Под ред. Сесслера Г. - М.: Мир. - 1983. - С. 487.
2. Пинчук, Л.С. Электретные материалы в машиностроении./ Л.С.Пинчук, В.А.Гольдаде. - Гомель: Инфотрибо, 1998. - 288 с.
3. Громыко, Ю.В. Электретный эффект в полимер – полимерных композитах. / Ю.В.Громыко, А.Ф.Климович // Доклады АН БССР. - 1989. - Т. 33, № 6. - С. 531-534.
4. Галиханов, М.Ф. Изучение короноэлектретов на основе смесей полиэтилена с поливинилхлоридом./ М.Ф.Галиханов, М.Н.Музибуллин, Р.Я.Дебердеев // Пласт. массы. – 2005. - № 3. - С. 8-10.
5. Thermally stimulated depolarization current and conductivity in polyurethane/styrene-acrylonitrile blends. / O.Galukov, M.Borisova, K A.anapitsas et al.// Proc. of 10<sup>th</sup> Int. Symp. on Electrets. - Delphi, Greece, 1999. - P. 151-154.
6. Yang, G.M. Electret properties of cycloolefin-copolymer - polypropylene blends. / G.M.Yang, G.M.Sessler, W.Hatke // Proc. of 10<sup>th</sup> Int. Symp. on Electrets. - Delphi, Greece, 1999. - P. 317-320.

УДК 541.64:678

## **ЭЛЕКТРЕТНЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ АКТИВНОЙ УПАКОВКИ**

И.А. Жигаева, М.Ф. Галиханов, Д.Ф. Сафина, А.К. Загруднинова,  
М.Н. Астраханцева, Р.Я. Дебердеев

*Казанский государственный технологический университет*

### **Введение**

Отслужив свою службу, полиэтиленовые пакеты становятся опасным мусором – они разлагаются либо очень медленно, либо вообще не разлагаются. Повторная их переработка наталкивается на очень серьезные организационные, технические и экономические трудности. Радикальным решением проблемы полимерного мусора является создание биоразлагаемых материалов, которые под действием факторов окружающей среды способны разлагаться в почве после использования. Для придания полимерам биоразлагаемости, в них вводят добавки, которые служат источникам питания для микроорганизмов [1-2].

В то же время в качестве активной упаковки можно использовать электретные материалы, которые способны продлевать срок хранения пищевых продуктов [3-4], так как известно, что электрические поля негативно влияют на развитие микроорганизмов, вызывающих микробильную порчу [5]. Однако электрические поля полимерных короноэлектретов могут негативно влиять и на микроорганизмы, отвечающие за процессы биоразложения.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния электретного заряда пленок из композиций полиэтилена с крахмалом на развитие плесневых грибов *Aspergillus niger*.

### **Экспериментальная часть**

В качестве объектов исследования были выбраны полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 11503-070 (ГОСТ 16337-77) и крахмал картофельный (ГОСТ 7699-78).

Смешение полимера с наполнителем осуществляли на лабораторных микровальцах при температуре  $135 \pm 5$  °С и времени смешения 3 мин. Приготовление пленок толщиной 0,8 мм осуществляли прессованием. Электретирование полимерных пленок осуществляли в коронном разряде.

Измерение электретной разности потенциалов пленок  $U_{ЭРП}$  проводили ежедневно методом вибрирующего электрода. Время от поляризации пластинки до первого измерения потенциала ее поверхности составляло 1 час. Электреты хранили при комнатной температуре в незакороченном состоянии в бумажных пакетах и в дистиллированной воде.

Изготовление пакетов из электретного материала и из обычной полиэтиленовой пленки (для контрольного опыта) осуществлялось с помощью устройства для термоимпульсной сварки ИС-600.

В качестве тест-объектов использовали микроорганизмы, наиболее часто принимающие участие в процессах биоразложения – плесневые грибы *Aspergillus niger*. Суспензию – питательную среду, готовили путем смешения порошкообразной среды Сабуро и дисцеллированной воды в соотношении 61 г порошка на 1 литр воды. Готовую суспензию нагревали на водяной бане, кипятили в течение 2 минут и разливали в чашки Петри. Деревянные бруски покрывались плесневыми грибами *Aspergillus niger*, выращенными в чашках Петри на питательной модельной среде, помещались в пакеты и наблюдали процесс развития микроорганизмов. О развитии грибов судили по изменению площади брусков, засеянных микроорганизмами.

### Результаты и их обсуждение

Исследования показали, что наполнение полиэтилена крахмалом влияет на проявление в нем им электретного эффекта: при увеличении содержания наполнителя до 6 об.%  $U_{ЭРП}$  увеличивается. Введение большего количества крахмала (выше 9 об. %) снижает электретную разность потенциала полиэтилена (табл. 1).

Таблица 1

Электретная разность потенциалов короноэлектретов на основе композиций полиэтилена с крахмалом на 14 сутки хранения

Композиция	$U_{ЭРП}$ , В
ПЭВД	800
ПЭВД + 3 об.% крахмала	1400
ПЭВД + 6 об.% крахмала	1250
ПЭВД + 9 об.% крахмала	900
ПЭВД + 12 об.% крахмала	350

Увеличение электретных характеристик можно объяснить тем, что при наполнении возникают новые структурные элементы, способные служить ловушками носителей зарядов: граница раздела фаз, адсорбционный слой полимера вблизи поверхности наполнителя. Кроме того, в присутствии наполнителя в ПЭВД в процессе смешения могут образо-

ваться кислородсодержащие группы, возникающие в первую очередь на границе раздела полимера с поверхностью наполнителя, также способны служить энергетическими ловушками зарядов [6].

Однако, при содержании крахмала в полимере выше 9 об. % наблюдается снижение значений  $U_{ЭРП}$ . Это можно объяснить двумя причинами. Во-первых, учитывая то, что крахмал, как гигроскопичный материал, содержит воду, то под ее действием происходит более интенсивный спад заряда, особенно при большом наполнении, когда крахмал образует «цепочные» структуры в объеме полимера. Во-вторых, снижение заряда ПЭВД при наполнении объясняется уменьшением количества поляризуемого полимерного материала (крахмал не способен электретьироваться в коронном разряде).

Однако, как уже отмечалось, электрические поля полимерных короноэлектретов могут негативно влиять на микроорганизмы, отвечающие за процессы биоразложения. Для исследований данных процессов, в полученные простые и электретные полиэтиленовые композиционные пленки (ПЭВД + 6 об.% крахмала) были упакованы деревянные бруски с засеянными на них спорами плесневых грибов *Aspergillus niger*. Процесс развития микроорганизмов оценивался по площади, занимаемой развивающимися грибами (рис. 1).

По приведенным результатам видно, что площадь брусков, засеянная микроорганизмами, на пятые сутки в простых пакетах больше (приблизительно на 20 %), чем в электретных пакетах. Это говорит о том, что электрическое поле электретных пакетов оказывает негативное влияние на микроорганизмы.

При выдержке короноэлектретов в дистиллированной воде выяснилось, что на восьмые сутки хранения электретных пленок в воде происходит довольно резкий спад значений  $U_{ЭРП}$ . На 14-е сутки значения электретных характеристик не могут быть определены применяемым прибором (близки к нулевым значениям). Возрастание скорости релаксации заряда связано с увеличением поверхностной электропроводности полимеров и предпочтительной релаксацией гомозаряда в поверхностных и приповерхностных слоях электрета [7]. Другими словами, влияние электрического поля пленочных электретов на процесс биоразложения с течением времени ослабевает. Следовательно, электретный заряд полимерных композиций не мешает их ассимиляции микроорганизмами, т.к. быстро релаксирует при выдержке короноэлектретов во влажной среде.



УДК 541.64

## КОЛЕБАНИЯ СКОРОСТИ ПОСТРАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИ 5 – 30 К<sup>1</sup>

Д.П. Кирюхин

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка*

При исследовании радиационно-инициированной ( $\gamma$ -излучение  $^{60}\text{Co}$ ) полимеризации формальдегида (ФА) было обнаружено эффективное протекание цепной реакции вблизи абсолютного нуля температур [1]. Радиационно-химический выход полимера  $G(-M)$ , по своей величине близкий к длине цепи, равен  $10^3$  молекул на 100 эВ поглощенной энергии излучения при 5 К. Скорость радиационно-инициированной полимеризации ФА ( $T_{\text{пл}} = 150 \text{ К}$ ) с понижением температуры в интервале 140-80 К уменьшается по закону Аррениуса с энергией активации  $\sim 10$  кДж/моль, а в интервале 50-5 К практически перестает зависеть от температуры. Наблюдается низкотемпературный предел скорости химической реакции [2].

Полимеризация ФА при столь низких температурах протекает не только в поле ионизирующего излучения, но и вне зоны облучения. При выключении  $\gamma$ -излучения спад скорости полимеризации при 5 К протекает с характеристическим временем  $\tau \sim 15$  с (среднее время роста полимерной цепи) [3]. Однако активные центры, ведущие процесс полимеризации не гибнут, происходит кинетическая остановка роста полимерных цепей. Действительно, при нагревании предварительно облученного образца ФА вне зоны облучения наблюдается эффективная постполимеризация. В ходе разогрева тепловыделение, связанное с постполимеризацией, начинается с температуры, при которой проводилось облучение и заканчивается в области плавления мономера [4]. В настоящем сообщении приводятся данные об экспериментальном наблюдении колебаний скорости пострадиационной полимеризации ФА в температурном интервале 5-30 К. Предполагается, что, в отличие от ранее известных колебательных режимов химических реакций, колебания скорости постполимеризации ФА обусловлены механическим фактором – хрупким разрушением твердого образца.

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00259).

### Методика эксперимента

Для исследования пострадиационной полимеризации ФА использовали хорошо зарекомендовавшую себя в низкотемпературных экспериментах калориметрическую методику, подробно описанную в [1-4]. Мономер получали пиролизом  $\alpha$ -полиоксиметилена, тщательно высушивали и очищали. Газообразный мономер намораживали в медные калориметрические кюветы, которые откачивали до  $10^{-3}$  тор и запаивали. Облучение образцов проводилось  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  в калориметре, помещенном в гелиевом криостате на установке «Гамма-100». После прекращения облучения образцы ФА нагревали в калориметре вне зоны облучения, проводя контроль за процессом по тепловыделению, обусловленному постполимеризацией мономера. Теплота полимеризации ФА -  $\Delta H = 36 \pm 4$  кДж/моль [4].

### Результаты и их обсуждение

При нагревании образцов ФА, предварительно облученных в интервале 50-90 К, скорость полимеризации возрастает с температурой, спадает, а затем вновь возрастает и падает до нуля при плавлении мономера из-за гибели активных центров (рис. 1 кривые 1-3). Наблюдается две области постполимеризации: низкотемпературная область *A* и высокотемпературная область *B*. С понижением температуры облучения снижается и температурная граница регистрируемой постполимеризации в области *A* (кривая 3 на рис. 1). Температурные же границы области *B* не зависят от температуры предварительного облучения, а определяются интегральной дозой облучения. С ростом дозы предварительного облучения постполимеризация в области *B* эффективнее протекает при все более низких температурах.

Оказалось, что оптическое отбеливание (освещение ртутной лампой ДРШ-1000), приводящее к гибели стабилизированных в матрице ионов, более эффективно подавляет полимеризацию в области *A* и слабо влияет на процесс в области *B*. Исходя из этого, предполагается, что протекание постполимеризации ФА при низких температурах  $< 70$  К обусловлено наличием стабилизированных ионов, а при более высоких температурах преобладающим становится радикальный механизм процесса [4].

Иной характер изменения скорости постполимеризации ФА наблюдается при нагревании образцов, предварительно  $\gamma$ -облученных при 5 К. В ходе нагревания предварительно облученного дозой 200 Гр образца в температурном интервале 5-50 К наблюдается несколько резких пиков возрастания и падения скорости процесса (рис. 1, кривая 4).

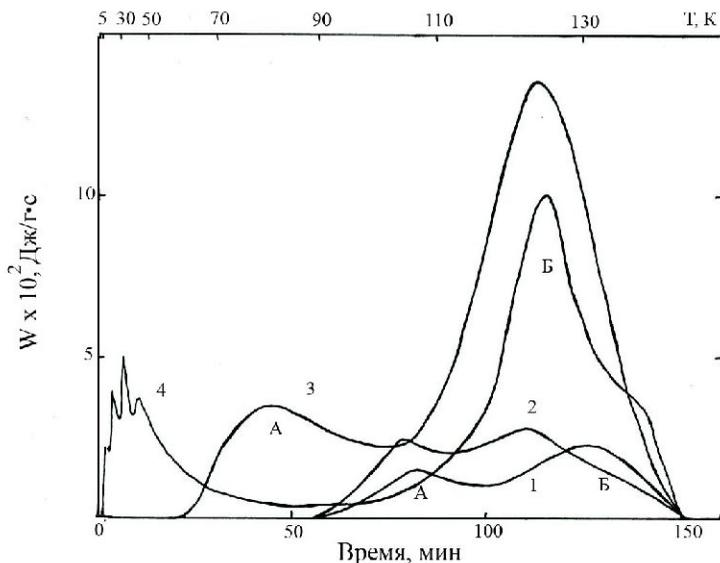


Рис. 1. Изменение скорости постполимеризации (тепловыделения)  $W$  твердого ФА в ходе нагревания образцов облученных при температурах 90 (1, 2), 58 (3), 5 К (4) дозами 4.5 (1), 14 (2), 480 (3) и 200 Гр (4)

При дальнейшем подъеме температуры наблюдается плавное увеличение скорости постполимеризации ФА (область Б). Таким образом, при нагревании предварительно облученных при 5 К кристаллов ФА в температурном интервале 5-30 К наблюдается колебательный режим полимеризации мономера.

В настоящее время известны многообразные химические колебательные реакции в газовой, жидкой и твердой фазах, протекающие в гомогенных и гетерогенных условиях [5, 6]. Открытие и исследование химических колебаний имеют долгую и интересную историю. Наиболее ярким событием в последнее время явилось обнаружение Б.П. Белоусовым колебаний концентрации окисленной и восстановленной форм церия в ходе окисления лимонной кислоты броматом, катализируемого ионами церия [7]. Эта реакция в дальнейшем была подробно изучена А.М.Жаботинским, и этот класс колебательных реакций получил название реакции Белоусова-Жаботинского (БЖ) [5].

В изотермических системах механизм обратной связи, необходимый для возникновения колебаний, создается химическим автокатализом. В

экзотермических реакциях ту же роль может играть выделяющееся при реакции тепло. Тепловыделение может приводить к повышению температуры среды, а, следовательно, и скорости химической реакции. Таким образом, тепло может выполнять функцию, аналогичную автокатализу. Отсюда следует, что экзотермические реакции могут протекать в колебательном режиме даже тогда, когда их кинетика и не имеет автокаталитического характера. Понятие о термокинетических колебаниях - взаимосвязанных колебаниях температуры и концентрации реагентов в химических системах - было введено Д.А.Франк-Каменецким [8] и впоследствии подробно рассматривалось И.Е.Сальниковым (см. [9]). Детальное описание таких режимов протекания реакций можно найти в монографиях [6, 10].

Колебания скорости при нагревании предварительно облученных систем наблюдались ранее в ряде случаев низкотемпературной пострадиационной полимеризации (ацетальдегид, гептилакрилат, акриловая кислота и др.) в стеклообразных матрицах и в кристаллах [11]. Было показано, что автоколебания скорости имеют термокинетический характер и обусловлены неизотермичностью протекания процесса вследствие тепловыделения химической реакции и соответствующего изменения концентрации активных центров процесса. Теория, описывающая наблюдаемые экспериментально автоколебания пострадиационной полимеризации, рассмотрена в [12]. Термокинетические колебания скорости наблюдались в области расстекловывания системы или вблизи плавления мономера для реакций с положительной энергией активации - скорость реакции в температурной области наблюдаемых колебаний возрастает с повышением температуры.

Принципиальное отличие наблюдаемого колебательного режима постполимеризации ФА в температурном интервале 5-50 К заключается в том, что энергия активации реакции в этом температурном интервале равна практически нулю (скорость реакции не зависит от температуры) [1, 2]. Поэтому колебания скорости постполимеризации ФА не могут быть термокинетическими.

В цикле работ [13, 14] для реакций различного класса наблюдалось резкое возрастание скорости химического превращения в момент хрупкого разрушения при низких температурах (4,2-77 К). Локальное хрупкое разрушение твердого образца, содержащего надкритическую концентрацию активных центров реакции в результате предварительного облучения необходимой дозой  $\gamma$ -облучения, приводит к возникновению бегущей волны криохимической реакции по всему образцу. Процесс обусловлен действием положительной обратной связи между химиче-

ским превращением образца и его хрупким разрушением: возникающая при нарушении сплошности твердого образца химическая реакция, из-за появления в ходе реакции температурных или плотностных градиентов, вызывает дальнейшее развитие процесса разрушения. Это в свою очередь стимулирует протекание химической реакции и т.д. Реализуется своеобразная механоэнергетическая цепь.

Однако, при концентрации активных центров меньше критического значения (малые дозы предварительного облучения) волновое развитие процесса вырождается. При малых дозах облучения самоподдерживающийся режим реакции не реализуется, прогрессивного размножения трещин не возникает и волна химического превращения не наблюдается. Происходит только превращение реагентов (увеличение скорости реакции) в зоне свежеобразованных трещин, искусственно возникающих из-за термоупругих напряжений в ходе нагревания образца [13, 15].

Можно предположить, что колебания скорости постполимеризации ФА в области 5-50 К обусловлены серией, следующих друг за другом, локальных растрескиваний образца в ходе его нагревания. При нагревании кристаллического ФА из-за температурных градиентов в образце происходит его растрескивание, это приводит к увеличению скорости реакции на свежеобразованных поверхностях кристалла. Однако самоподдерживающийся режим процесса не возникает (положительная обратная связь между хрупким разрушением и химической реакцией из-за малой эффективности не реализуется) и скорость реакции спадает. При дальнейшем нагревании вновь происходит локальное хрупкое разрушение, и скорость реакции вновь возрастает. Максимальная величина скорости (пика) зависит от эффективной поверхности свежеобразованных трещин в момент хрупкого разрушения. Важно отметить, что ответственным за колебания скорости постполимеризации ФА при столь низких температурах, в отличие от ранее известных колебательных режимов химических реакций, является механический фактор (хрупкое разрушение).

Автор выражает благодарность В.В. Барелко за постоянную поддержку и обсуждение результатов и Л.С. Кирюхиной за помощь при проведении работы.

Литература

1. Кирюхин Д.П., Каплан А.М., Баркалов И.М. и др. // Высокомолек. соед. - 1972. - Т. 14А, № 10. - С. 2115.
2. Гольданский В.И., Франк-Каменецкий М.Д., Баркалов И.М. // Докл. АН СССР. - 1973. - Т. 211, № 1. - С. 133.
3. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Высокомолек. соед. Б. - 1974. - Т. 16, № 4. - С. 565.

Секция 1. Подсекция "Синтез и модификация полимерных систем"

---

4. Кирюхин Д.П., Каплан А.М., Баркалов И.М. и др. // Докл. АН СССР. -1973. - Т.211, № 2. - С. 632.
5. Жаботинский, А.М. Концентрационные колебания./ А.М.Жаботинский. - М.: Наука, 1974. - 179 с.
6. Колебания и бегущие волны в химических системах. / Под ред. Р.Филда, М.Бургера. Пер. с англ. - М.: Мир, 1988. - 720 с.
7. Белоусов Б.П. // Сборник рефератов по радиационной медицине за 1958 г. - М.: Медгиз, 1959. - С.145.
8. Франк-Каменецкий. Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. / Д.А.Франк-Каменецкий. - М.: Наука, 1987. - 502 с.
9. Сальников И.Е. // Журн. физ. химии. - 1998. - Т.72, № 7. - С.1193.
10. Вольтер, Б.В. Устойчивость режимов работы химических реакторов / Б.В.Вольтер, И.Е.Сальников. - М.: Химия,1981. - 200 с.
11. Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. -2001. - Т. 35, №1. - С. 3.
12. Нефедов Б.А., Кирюхин Д.П., Большаков А.И. и др. // Химическая физика. - 1987. - Т.6, № 6.- С. 813.
13. Barelko V.V., Barkalov I.M., Goldanskii V.I., Kiryukhin D.P et al. // Advances in Chem. Phys. - 1988. - V.74.- P.339.
14. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Успехи химии. - 2003. - Т.72, №3. -С.245.
15. Занин А.М., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. и др. // Доклады АН СССР. - 1981. - Т. 260, № 5. - С. 1171.

УДК 544.6.018.462

## ПОЛИЭФИРДИАКРИЛАТЫ КАК ОСНОВА НОВЫХ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

К.Г. Хатмуллина, О.В. Яроменко, Л.М. Богданова

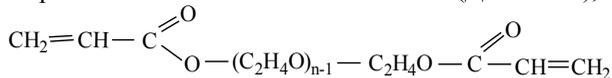
*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*

Полимерные электролиты используются в различных электрохимических устройствах (солнечных батареях, суперконденсаторах, источниках тока), в том числе и в электрохромных устройствах (например, в «smart windows» – «умных окнах»). Одной из перспективных областей применения являются твердотельные литиевые аккумуляторы, которые в случае замены жидкого электролита на полимерный становятся намного безопаснее. Кроме этого расширяется область рабочих температур аккумуляторов, что наиболее актуально для применения их в электромобилях. Твердые полимерные электролиты (ТПЭ) представляют собой «предел исканий» с точки зрения желаемых свойств аккумуляторов, т.к. они позволяют создать полностью твердотельное устройство при простом процессе производства. При этом возможно получить устройство любой формы и размера.

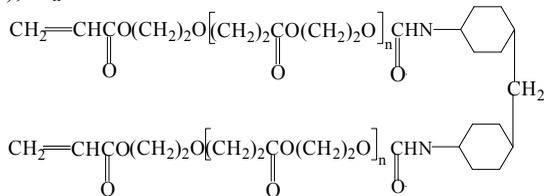
Целью данной работы является разработка нового твердого полимерного электролита на основе полиэфирдиакрилатов и  $\text{LiClO}_4$  для литиевого твердотельного аккумулятора, используемого при температурах до  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Разработанные системы должны отличаться повышенной пожаро- и взрывобезопасностью, поскольку исключается органический растворитель.

Для синтеза полимерных матриц были использованы следующие исходные компоненты:

- 1) диакрилат на основе полиэтиленгликоля (ДАк-ПЭГ),  $M_n=430$ :



- 2) полиэфирдиакрилат на основе олигогидроксиэтилакрилата (ДАк-ОГЭА),  $M_n=2500$ :



Синтез ТПЭ проводили реакцией радикальной полимеризации полиэфирдиакрилатов в присутствии  $\text{LiClO}_4$  и инициатора (перекиси бензоила) при ступенчатом нагревании:  $T_1=80\text{ }^\circ\text{C} - 5\text{ ч}$ ,  $T_2=140\text{ }^\circ\text{C} - 2\text{ ч}$ . Толщину пленок измеряли с помощью цифрового микрометра МК Ц25 с погрешностью 0.0004 см.

Электрохимический импеданс (комплексное сопротивление ячейки) измеряли в диапазоне частот от 12 до  $10^5$  Гц при амплитуде сигнала переменного тока 10 мВ с помощью измерителя LCR819 Goodwill Instruments Ltd. Использовали симметричные ячейки с блокирующими электродами из нержавеющей стали (НС).

Эквивалентная схема (рис. 1) включает геометрическую емкость, шунтирующую сопротивление электролита, и электродный импеданс. Элементы  $C_{DL}$  и CPE характеризуют заряджение двойного слоя на границе электрод/электролит.

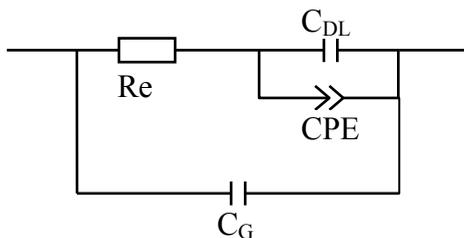


Рис. 1. Эквивалентная схема ячейки НС/ТПЭ/НС, где  $R_e$  – сопротивление электролита;  $C_G$  – геометрическая емкость;  $C_{DL}$  – емкость двойного слоя; CPE - постоянный угол сдвига фаз

Температуру стеклования полимерных электролитов определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 822e (фирма Mettler-Toledo) со скоростью сканирования  $5\text{ }^\circ/\text{мин}$  в области температур от  $-100\text{ }^\circ$  до  $+100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Синтезированы и изучены ТПЭ на основе ДАк-ПЭГ с различной концентрацией  $\text{LiClO}_4$ : 10, 15, 20, 25 мас.%. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) измерены температуры стеклования ТПЭ всех составов. Результаты приведены в табл.1. На рис. 2 приведена типичная ДСК-диаграмма полученных ТПЭ на примере состава с 20 мас.%  $\text{LiClO}_4$ .

Таблица 1

Зависимость температуры стеклования ТПЭ от концентрации  $\text{LiClO}_4$

$[\text{LiClO}_4]$ , мас.%	0	10	15	20	25
$T_g$ , $^\circ\text{C}$	-30,0	-27,0	-23,4	-21,0	-20,5

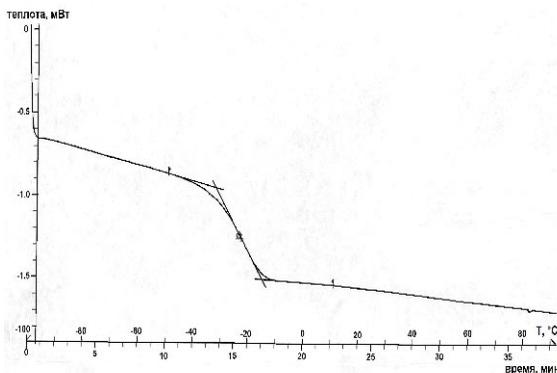


Рис. 2. ДСК-диаграмма ТПЭ с 20%  $\text{LiClO}_4$ ; по оси ординат – выделяемая теплота, по оси абсцисс - температура в  $^{\circ}\text{C}$  и время в минутах

Из табл. 1 видно, что при введении  $\text{LiClO}_4$  температура стеклования ТПЭ повышается, что свидетельствует об образовании межмолекулярных связей полимер – соль.

Методом импедансной спектроскопии измерены удельные проводимости ( $\sigma_{\text{уд}}$ ) ТПЭ всех составов. Результаты представлены на рис. 3.

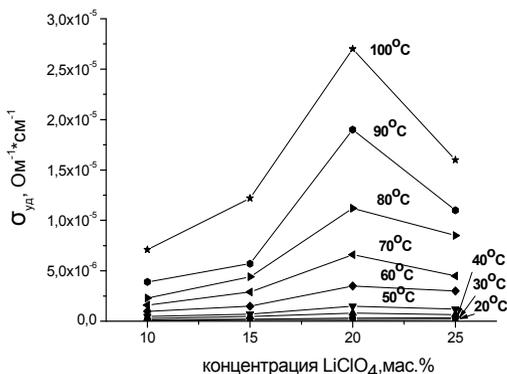


Рис. 3. Зависимость проводимости ТПЭ на основе ДАк-ПЭГ от концентрации  $\text{LiClO}_4$  при различных температурах

Из рис. 3 видно, что наибольшей проводимостью в интервале температур  $50 \div 100$   $^{\circ}\text{C}$  обладает полимерный электролит с введением 20 мас.% соли. Эта концентрация была выбрана нами для дальнейших исследований.

Синтезированы и изучены ТПЭ на основе смесей ДАк-ОГЭА и ДАк-ПЭГ при их различном мольном соотношении. Составы ТПЭ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Составы ТПЭ\*

№ ТПЭ	ДАк-ОГЭА	ДАк-ПЭГ	LiClO <sub>4</sub>	ПБ	$\sigma$ (30°C)	$\sigma$ (100°C)
1	–	79,2	20	0,8	$2,88 \times 10^{-7}$	$2,69 \times 10^{-5}$
2	79,2	–	20	0,8	$4,78 \times 10^{-7}$	$5,25 \times 10^{-5}$
3	39,6	39,6	20	0,8	$3,15 \times 10^{-7}$	$1,93 \times 10^{-5}$
4	26,4	52,8	20	0,8	$7,74 \times 10^{-7}$	$4,07 \times 10^{-5}$
5	19,8	59,4	20	0,8	$3,41 \times 10^{-8}$	$1,97 \times 10^{-5}$
6	13,2	66,0	20	0,8	$7,88 \times 10^{-8}$	$2,93 \times 10^{-5}$
7	7,2	72,0	20	0,8	$2,05 \times 10^{-7}$	$3,67 \times 10^{-5}$
8	52,8	26,4	20	0,8	$8,64 \times 10^{-8}$	$2,96 \times 10^{-5}$
9	59,4	19,8	20	0,8	$4,02 \times 10^{-8}$	$9,23 \times 10^{-6}$
10	66,0	13,2	20	0,8	$1,53 \times 10^{-8}$	$1,80 \times 10^{-5}$
11	72,0	7,2	20	0,8	$9,59 \times 10^{-9}$	$1,34 \times 10^{-5}$

\* - составы представлены в массовых процентах.

Исследована проводимость ТПЭ на основе смесей ДАк-ОГЭА и ДАк-ПЭГ при их различном мольном соотношении. Результаты представлены на рис. 4.

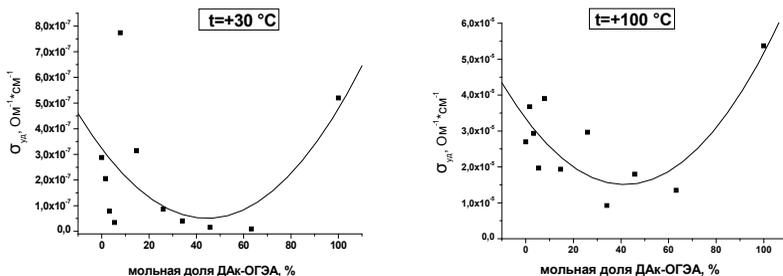


Рис. 4. Зависимость проводимости от мольного содержания ДАк-ОГЭА в системе ДАк-ОГЭА–ДАк-ПЭГ

Для увеличения ионной проводимости в состав ТПЭ №5 (табл. 2) вводили нанопорошок  $\text{TiO}_2$  (60 нм) в количестве 1 и 5%. Результаты представлены на рис. 5.

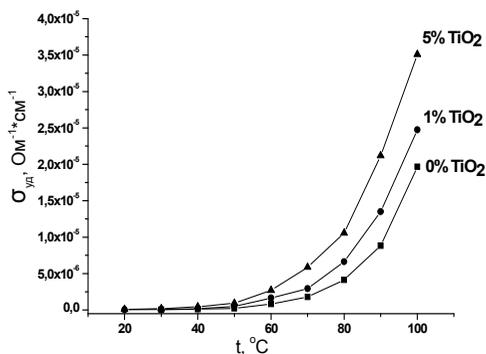


Рис. 5. Зависимость проводимости ТПЭ от температуры при различном содержании  $\text{TiO}_2$  (1; 5 мас.%)

Из рис. 5 видно, что ионная проводимость такого ТПЭ увеличивается во всем интервале температур (20÷100) °C: максимальный эффект наблюдается при 30 °C (в 5,6 раз по сравнению с ТПЭ без добавок).

Из литературных данных [1-4] известно, что введение такого нанонаполнителя увеличивает механическую прочность полученного тонкопленочного электролита, что наблюдалось и в нашем эксперименте – пленка становилась прочнее и эластичнее.

Таким образом, методом радикальной полимеризации синтезированы и изучены новые твердые полимерные электролиты на основе полиэфирдиакрилатов, один из которых содержит блоки полиэтиленоксида, и соли  $\text{LiClO}_4$ . Оптимизирована концентрация  $\text{LiClO}_4$  в ТПЭ на основе ДАк-ПЭГ. Найдено, что максимальной проводимостью в интервале 20 °C – 100 °C обладает ТПЭ с введением 20 мас.% соли. Исследован состав полимерной матрицы на основе ДАк-ОГЭА и ДАк-ПЭГ при их различном мольном соотношении: ДАк-ОГЭА:ДАк-ПЭГ (1:59), (1:29), (1:17), (1:12), (1:6), (1:3), (1:2), (1:1), (2:1). Наилучшая проводимость  $7,7 \times 10^{-7}$  См/см при 30 °C у ТПЭ на основе ДАк-ОГЭА:ДАк-ПЭГ (1:12), а при 100 °C проводимость по ионам лития больше всего увеличивается в матрице чистого ДАк-ОГЭА и достигает  $5,4 \times 10^{-5}$  См/см. Изучено влияние добавки нанопорошков  $\text{TiO}_2$  на ионную проводимость ТПЭ при температурах 20÷100 °C. Ионная проводимость такого ТПЭ увеличивается во всем температурном интервале и при 30 °C возрастает в 5,6 раз по сравнению с ТПЭ без добавок.

Литература

1. Transport and interfacial properties of composite polymer electrolyte. / G.B. Appetecchi, F. Croce, L. Persi et al. // *Electrochimica Acta*. - 2000. - №45. - P. 1481-1490.
2. Nanocomposite polymer electrolytes and their impact on the lithium battery technology. / F. Croce, L. Persi, F. Ronci et al. // *Solid State Ionics*. - 2000. - №135. - P. 47-52.
3. Enhancement of ion transport in polymer electrolytes by addition of nanoscale inorganic oxides. / S.H. Chung, Y. Wang, L.L. Persi et al. // *Journal of Power Sources*. - 2001. - №97-98. - P. 644-648.
4. Polymer nanocomposites: a new strategy for synthesizing solid electrolytes for rechargeable lithium batteries. / W. Krawiec, L.G. Scanlon, J.P. Fellner et al. // *Journal of Power Sources*. - 1995. - №54 (2). - P. 310-315.

УДК 541.64+543.421.424

## **МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА, НАФИОНА И ЕГО АНАЛОГОВ<sup>1</sup>**

Ж.А. Боева, О.А. Пышкина, В.Г. Сергеев

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет*

Полианилин (ПАНИ), представитель класса электропроводящих полимеров, является перспективным объектом исследования благодаря потенциальным возможностям его применения в качестве антистатических покрытий, сенсоров и катализаторов благодаря своей высокой стабильности, контролируемой проводимости и простоты синтеза. Однако применение ПАНИ ограничено его нерастворимостью в большинстве известных растворителей. Одним из способов придания ПАНИ растворимости является матричная полимеризация анилина в присутствии полианионов и получение нестехиометричных комплексов ПАНИ-полианион.

Известно, что Нафион обладает протонной проводимостью и применяется в топливных элементах в качестве газоразделительных и протонпроводящих мембран. Использование Нафиона в таком качестве связано с рядом недостатков: при температурах работы топливного элемента выше 80 °С Нафион дегидратируется, что ведет к потере проводимости мембраны. Кроме того, Нафион чувствителен к образующимся в процессе работы топливного элемента пероксидам, которые инициируют процессы деструкции Нафиона. Поэтому матричная полимеризация анилина в присутствии Нафиона и получение комплексов на основе ПАНИ и Нафиона является наиболее перспективным. Как известно, ПАНИ является ловушкой свободных радикалов, поэтому соединение его в комплекс с Нафионом позволит повысить долговечность мембранного материала. Кроме того, полианилин обладает не только электронной, но и протонной проводимостью, поэтому сочетание двух протонных проводников в составе ИПЭЖ может приводить к увеличению протонной проводимости композитного материала за счет включения ПАНИ в состав кластерной структуры Нафиона.

В данной работе предложена матричная полимеризация анилина

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 08-03-00403-а).

в присутствии Нафiona и его аналога МФ-4СК и изучены свойства получаемых мембранных материалов.

### Экспериментальная часть

0,1296 г анилин гидрохлорида (АНИ) фирмы Aldrich (США) растворяли в 10 мл 2-пропилового спирта (2-ПП), 0,285 г пересульфата аммония (ПСА,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) фирмы ICN Biomedicals (США) растворяли в 10 мл смеси 2-ПП (66%) и дистиллированной воды (34%), поскольку ПСА ограниченно растворим в 2-ПП. Свежеприготовленный раствор АНИ в 2-ПП смешивали с раствором Нафiona или МФ-4СК в 2-ПП (мольное соотношение  $[\text{АНИ}]/[\text{Нафion} \text{ (или МФ-4СК)}] = 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3$  и 1) и перемешивали в течение 30 мин. Затем к смеси АНИ и Нафiona (или МФ-4СК) добавляли раствор ПСА ( $[\text{ПСА}]/[\text{АНИ}] = 1,25$ ), перемешивали и оставляли полимеризоваться на 24 часа при комнатной температуре.

Из полученных растворов продуктов полимеризации АНИ в присутствии Нафiona (или МФ-4СК) получали пленки методом полива. Протонную и электронную проводимость пленок продуктов полимеризации АНИ измеряли с использованием прибора Agilent 4285А (Швеция) двухэлектродным методом в интервале частот 20 Гц – 2 МГц при температуре от 25 до 100 °С с шагом 5°.

### Обсуждение результатов

Полимеризация анилина в присутствии Нафiona и МФ-4СК приводит к образованию нестехиометричных ИПЭК, растворимых в 2-пропиловом спирте и образующих эластичные протонпроводящие пленки. На Рис. 1 представлена зависимость протонной проводимости пленок, полученных из растворов ИПЭК, от состава исходной реакционной смеси.

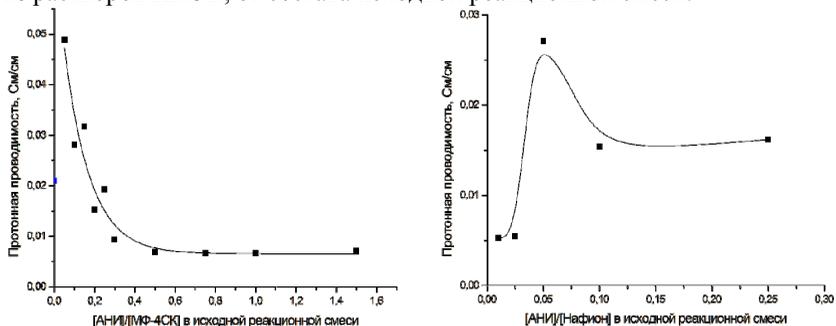


Рис. 1. Зависимость протонной проводимости пленок ИПЭК от состава реакционной смеси, T = 25 °С

Видно, что для составов реакционной смеси [АНИ]/[МФ-4СК] 0,05 и 0,1 наблюдается максимальная величина протонной проводимости (0,05 См/см), которая значительно превышает проводимость пленки МФ-4СК (0,021 См/см). При повышении содержания АНИ в исходной реакционной смеси наблюдается уменьшение протонной проводимости пленок ИПЭК. С помощью ИК-спектроскопии показано, что уменьшение протонной проводимости ИПЭК ПАНИ-МФ-4СК при увеличении соотношения [АНИ]/[МФ-4СК] в исходной реакционной смеси связано с вытеснением молекул воды из гидратной оболочки сульфогрупп полианилином. Подобное поведение протонной проводимости в зависимости от состава исходной реакционной смеси наблюдается и у пленок ИПЭК ПАНИ-Нафион.

При обработке таких пленок гидразингидратом электронная составляющая проводимости уменьшается на 2 порядка, а протонная составляющая проводимости возрастает почти в 2 раза. Таким образом, изменяя степень окисления ПАНИ можно изменять вклад протонной и электронной проводимости получаемых пленок.

Основной проблемой проводимости Нафионовых мембран при повышенных температурах является их дегидратация, которая приводит к потере протонной проводимости. Оказалось, что для МФ-4СК температурная зависимость протонной проводимости представляет собой S-образную кривую, а температурная зависимость протонной проводимости пленки ИПЭК ПАНИ-МФ-4СК не имеет плато при высоких температурах. Таким образом, включение ПАНИ в состав пленок МФ-4СК, как и предполагалось, приводит к увеличению температуры дегидратации пленок ПАНИ-МФ-4СК по сравнению с пленками МФ-4СК.

Таким образом, основными преимуществами получаемых комплексов ПАНИ-Нафион (или ПАНИ-МФ-4СК), по сравнению с исходным Нафионом или МФ-4СК, является их растворимость и возможность получения пленок и покрытий заданной формы и размера, увеличение протонной проводимости и термостабильности протонной проводимости, возможность регулирования вклада электронной и протонной проводимости.

УДК 541.64+543.421.424

## **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛЯРНОСТИ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ И СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ МЕМБРАН ПАНИ:НАФИОН НА ИХ СВОЙСТВА<sup>1</sup>**

Ж.А.Боева, О.А.Пышкина, В.Г.Сергеев

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет*

Полианилин (ПАНИ), полимер, обладающий электронной проводимостью, является перспективным соединением для создания антистатических покрытий, сенсоров и катализаторов благодаря своей высокой стабильности, контролируемой проводимости и простоты синтеза. Однако применение ПАНИ ограничено его нерастворимостью в большинстве известных растворителей. Известно, что полимеризация анилина в присутствии таких полиэлектролитов, как полисульфоновые кислоты, приводит к образованию растворимых в воде интерполиэлектrolитных комплексов (ИПЭК). Однако данные комплексы оказываются непригодными для получения пленок, поскольку в данном случае требуется пленкообразующий полиэлектролит и более летучий растворитель. Наиболее приемлемым решением данной проблемы является матричная полимеризация анилина в легколетучих органических растворителях, таких, как, например, спирты, которая на настоящий момент остается малоизученной. В данной работе описана матричная полимеризация анилина в присутствии Нафиона в 2-пропанол (2-ПП) и его смесях с водой, и изучено влияние полярности реакционной среды, содержания анилина и способа его введения в ИПЭК, на процесс полимеризации, пленкообразующие свойства и протонную проводимость полученных мембран.

### **Экспериментальная часть**

0,0066 г анилин гидрохлорида (АНИ) фирмы Aldrich (США) растворяли в 10 мл смеси 2-ПП и дистиллированной воды, 0,0144 г персульфата аммония (ПСА,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) фирмы ICN Biomedicals (США) растворяли в 10 мл смеси 2-ПП и дистиллированной воды (объемная доля 2-ПП (ф) составляла 0,034, 0,25, 0,5, 0,75 и 0,8867). Свежеприготовленные растворы АНИ смешивали с растворами Нафиона (мольное

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 08-03-00403-а.

соотношение  $[АНИ]/[Нафион] = 1$ ) и перемешивали в течение 30 мин. Затем к смеси АНИ и Нафиона добавляли раствор ПСА ( $[ПСА]/[АНИ] = 1,25$ ), перемешивали и оставляли полимеризоваться на 24 часа при комнатной температуре.

Для изучения влияния соотношения  $[АНИ]/[Нафион]$  использовали следующие величины 0,05, 0,06, 0,075, 0,1 0,2, 0,25 и 0,3 при  $\varphi(2-ПП) = 0,8867$ . С получаемых реакционных смесей записывали электронные спектры на приборе Helios  $\alpha$  (Thermo Electron, США) в различные интервалы времени. Получаемые растворы ИПЭК анализировали с помощью ИК-спектроскопии на приборе Thermo Nicolet IR 200 (Thermo Electron, США).

Раствор ИПЭК ( $[АНИ]/[Нафион] = 1$ ,  $\varphi(2-ПП) = 0,8867$ ) разбавляли рассчитанным количеством Нафиона так, чтобы молярное соотношение  $[АНИ]/[Нафион]$  составляло 0,05, 0,06, 0,075, 0,1 0,2, 0,25 и 0,3.

Из полученных растворов продуктов полимеризации АНИ в присутствии Нафиона ( $\varphi(2-ПП) = 0,8867$ ) получали пленки методом полива. Протонную и электронную проводимость пленок продуктов полимеризации АНИ измеряли с использованием прибора Agilent 4285A (Швеция) двухэлектродным методом в интервале частот 20 Гц – 2 МГц при температуре 25 °С.

Межфазную полимеризацию АНИ в присутствии Нафиона проводили на границе раздела фаз гексан-вода, для этого в органической фазе растворяли анилин, в качестве водной фазы использовался 20%-ный коммерческий раствор Нафиона в воде. Морфологию получаемого продукта исследовали с помощью электронного просвечивающего микроскопа (Leo 912 AB Omega (Zeiss, Германия))

### **Обсуждение результатов**

При смешении гомогенных бесцветных раствором АНИ, Нафиона (соотношение  $[АНИ]/[Нафион] = 1$ ) и АПС в бинарном растворителе 2-пропанол - вода с объемными долями 2-пропанола 3,4 – 88,67% наблюдается изменение окраски реакционной смеси с бесцветной на синюю, а затем зеленую. В результате образуются растворимые ИПЭК, в которых, как показано методом ИК-спектроскопии, ПАНИ находится в форме эмеральдиновой соли. Уменьшение содержания 2-ПП в исходной реакционной смеси приводит к увеличению скорости и периода индукции полимеризации, а также приводит к батохромному сдвигу спектров образующихся продуктов, что, по-видимому, связано с увеличением диэлектрической проницаемости реакционной среды. Кроме того, уменьшение содержания 2-ПП в исходной реакционной среде существ-

венно ухудшает пленкообразующие свойства растворов образующихся ИПЭК. На основании данных результатов было выбрано оптимальное соотношение 2-пропанол-вода, при котором получаемые ИПЭК образуют пленки, объемная доля 2-ПП в котором составляла 0,8867.

Установлено, что в интервале составов реакционной смеси [АНИ]/[Нафион] 0,01-0,3 при  $\phi(2\text{-ПП}) = 0,8867$  образуется растворимый ИПЭК. С помощью ИК-спектроскопии показано, что увеличение количества АНИ в исходной реакционной смеси в области составов 0,01 – 0,3 в пленках ИПЭК количество связанной воды проходит через максимум при соотношении [АНИ]/[Нафион] = 0,05 в исходной реакционной смеси. При этом протонная проводимость мембран также проходит через максимум при соотношении [АНИ]/[Нафион] = 0,05 в исходной реакционной смеси и составляет 0,02 См/см. Показано, что введение ПАНИ в состав мембран  $> 0,25$  ухудшает пленкообразующие свойства ИПЭК. При этом оказалось, что пленки, получаемые разбавлением ИПЭК ПАНИ-Нафион с соотношением [АНИ]/[Нафион] = 1 раствором Нафиона обладают протонной проводимостью  $5 \cdot 10^{-3}$  См/см, которая не зависит от состава [АНИ]/[Нафион] в итоговой смеси, используемой для приготовления пленок. Таким образом, показано, что ПАНИ влияет на протонную проводимость пленок только тогда, когда он введен в их состав при помощи матричной полимеризации.

Полимеризация анилина в присутствии Нафиона на границе раздела фаз также приводит к образованию не способного к пленкообразованию водорастворимого ИПЭК с пластинчатой морфологией.

УДК 541.64 + 543.421.424

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ  
ЭМУЛЬГИРУЮЩЕГО АГЕНТА НА ПРОВОДИМОСТЬ  
ПОЛИ(3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА), ПОЛУЧАЕМОГО  
В ЕГО ПРИСУТСТВИИ**

А.В. Кубарьков, О.А. Пышкина

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва*

Известно [1], что одним из наиболее перспективных мономеров для синтеза проводящего политиофена является 3,4-этилендиокситиофен (ЭДОТ), т.к. при его полимеризации наличие заместителя способствует росту плоского неразветвлённого полимера с большой степенью сопряжения связей, обеспечивающей высокую проводимость. Кроме того, использование ЭДОТа снижает окислительный потенциал полимеризации вследствие наличия в молекуле мономера двух электронодонорных атомов кислорода.

В литературе описаны способы химической окислительной полимеризации ЭДОТа в растворе [1], его электрохимическая полимеризация [2]. Известна также эмульсионная полимеризация ЭДОТа в присутствии окислителя и натриевой соли  $\beta$ -нафталинсульфоновой кислоты ( $\beta$ -NaHC), приводящая к получению политиофена с существенно более высокой проводимостью ( $\sigma \sim 160$  См/см по сравнению с  $10^{-2} \sim 10^{-1}$  См/см) [3].

Цель данной работы заключалась в изучении влияния природы и концентрации эмульгирующего агента на проводимость поли(3,4-этилендиокситиофена) (ПЭДОТ), получаемого в его присутствии. Полимеризацию проводили в водной среде в течение 9 ч, в качестве окислителя был использован  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (0,3 М), в качестве эмульгирующих агентов –  $\alpha$ -нафталинсульфонат натрия ( $\alpha$ -NaHC) различных концентраций и 0,5 М  $\beta$ -NaHC.

Согласно данным инфракрасной спектроскопии (см. табл. 1), полимеризация в этих условиях приводит к образованию проводящего ПЭДОТа (интенсивный пик при  $1200 \text{ см}^{-1}$ ). При этом его проводимость, измеренная непосредственно после полимеризации, существенно возрастает с увеличением концентрации эмульгирующего агента, а наибольшее возрастание наблюдается при повышении концентрации от 1 до 2 моль/л (см. рис. 1). Нами было установлено, что растворимость  $\alpha$ -NaHC в воде составляет  $\sim 0,9$  моль/л. Таким образом, можно предполо-

жить, что присутствие эмульгатора в полимеризационной среде в виде дисперсии способствует структурированию цепей ПЭДОТа.

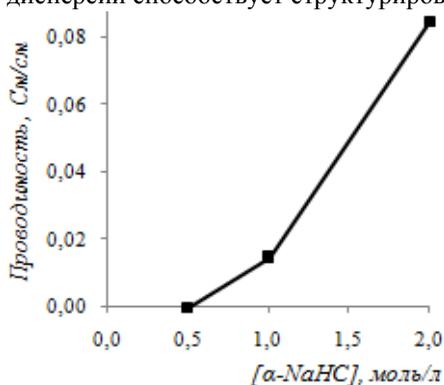


Рис. 1. Зависимость проводимости ПЭДОТа от концентрации эмульгирующего агента

Таблица 1

Характерные полосы ИК-спектров полученных образцов ПЭДОТа	
Характерные полосы, см <sup>-1</sup>	Отнесение
2978, 2925, 2872	Колебания С-Н групп (ЭДОТ, ПЭДОТ)
1500, 1438, 1368	Производные тиюфенов
1200	p-Допированные политиюфены
	Циклические простые эфиры (ЭДОТ, ПЭДОТ)
	Сульфосоединения (Fe(HC) <sub>2</sub> , NaHC)
1100, 1070, 1045	Колебания сульфогрупп (Fe(HC) <sub>2</sub> , NaHC)

Однако, как следует из ИК-спектров, продукт кроме ПЭДОТа содержит другие соединения, такие как Fe(HC)<sub>2</sub> и непрореагировавший мономер. Поэтому для получения индивидуального полимера, проводили отмывку полученных непосредственно после полимеризации образцов. При этом УФ-спектры промывочных вод действительно содержали полосы поглощения при 236, 280 и 260 нм, характерные для Fe(HC)<sub>2</sub> и ЭДОТа соответственно. Графики зависимости проводимости продуктов, полученных при различных концентрациях  $\alpha$ -NaHC, от объёма промывочной воды представлены на рис. 2. Видно, что во всех случаях с увеличением количества воды проводимость сначала увеличивается, а затем начинает снижаться. Это можно объяснить тем, что сначала вымывается несвязанный Fe( $\alpha$ -HC)<sub>2</sub>, а затем анионы  $\alpha$ -HC<sup>-</sup>, стабилизирующие катионы повторяющихся звеньев допированного ПЭДОТа (см. рис. 3). При этом, как видно из рис. 2, максимальное значение проводимости,

получаемое в результате отмывки, возрастает с увеличением концентрации  $\alpha$ -NaHS.

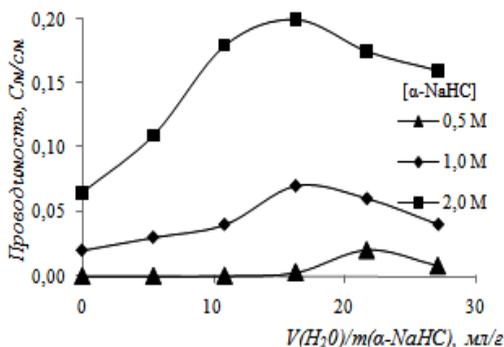


Рис. 2. Зависимость проводимости образцов ПЭДОТа, полученных при различных концентрациях  $\alpha$ -NaHS в полимеризационной среде, от объема воды, пошедшей на отмывку

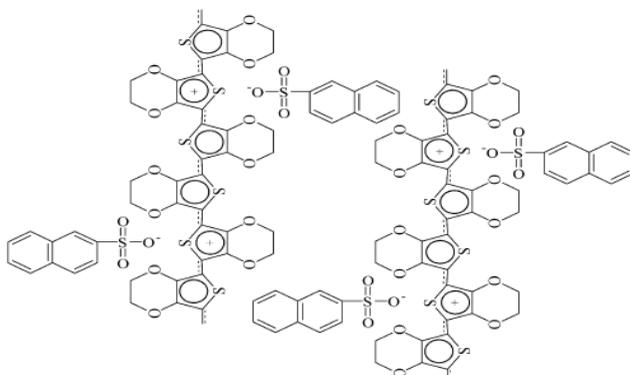


Рис. 3. Упаковка цепей ПЭДОТа, полученного в присутствии  $\beta$ -NaHS [3]

Для ПЭДОТа, полученного при использовании  $\beta$ -NaHS, график зависимости  $\sigma(V)$  имел аналогичный характер, однако проводимость ПЭДОТа при этом была намного выше и достигала  $10^2$  См/см. Можно предположить, что анионы  $\beta$ -НС<sup>-</sup> стерически более соответствуют катион-радикалу повторяющегося звена ПЭДОТ, по сравнению с соответствующими  $\alpha$ -анионами. Так, из приведённых на рис. 4 дифрактограмм видно, что образец ПЭДОТа, синтезированный в присутствии  $\beta$ -NaHS, обладает более высокой степенью кристалличности, чем образцы, полученные при использовании  $\alpha$ -NaHS.

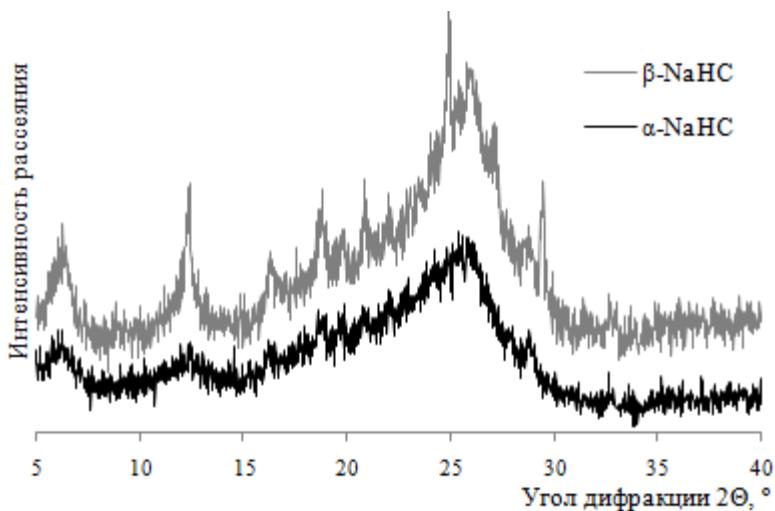


Рис. 4. Дифрактограммы образцов ПЭДОТа, полученных в присутствии  $\alpha$ - и  $\beta$ -NaHC

Таким образом, можно заключить, что определяющее влияние на проводящие свойства ПЭДОТа, получаемого в результате эмульсионной полимеризации, оказывает природа использованного эмульгирующего агента, а не его концентрация в полимеризационной среде.

#### Литература

1. Heywang, G. Poly(alkylenedioxythiophene)s – new, very stable conducting polymers / G. Heywang, F. Jonas. // *Adv. Mater.* – 1994. – V. 4. – P. 116-118.
2. Corradi, R. Chemically synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/ R. Corradi, S.P. Armes.// *Synth. Met.* – 1997. – V. 84. – P. 453-454.
3. Electrochemically controlled surface morphology and crystallinity in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films /L. Niu, C. Kvarnström, K. Fröberg et al.// *Synth. Met.* – 2001. – V. 122. – P. 425-429.
4. Highly electrically conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) prepared via high-concentration emulsion polymerization. / Y. Lei, H. Oohata, S. Kuroda et al.// *Synth. Met.* – 2005. – V. 149. – P. 211-217.

УДК 678.044.6

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА (III)<sup>1</sup>

Е.А. Свидченко\*, А.А. Кузнецов\*, Г.К. Семенова\*, Н.М. Сурин\*,  
А.Л. Сиган\*\*

\* ИСПМ РАН (г. Москва), \*\* ИНЭОС РАН (г. Москва)

### Введение

В последнее время интенсивно развивается направление «живой» радикальной полимеризации, основанное на обратимом присоединении комплекса Co(II) к растущему полимерному радикалу, – CMRP (Cobalt Mediated Radical Polymerization). Описано использование ацетилацетоната и тетраметзилпорфирина кобальта для контроля полимеризации винилацетата (ВА), акрилатов [1].

В работе [2] нами показано, что комплекс Co(III) C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Co<sup>III</sup>(salen)H<sub>2</sub>O (salen – N,N'-этиленбис(салицилиденэтилендиамин),

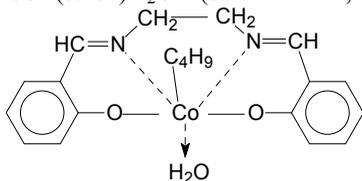


Рис. 1. Структурная формула C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Co(salen)H<sub>2</sub>O

рис. 1) может быть использован для фотоиницирования радикальной полимеризации ВА, за счет наличия лабильной связи Co-C. Было отмечено, что характер обрыва цепи отличается от бирадикального, а процесс имеет признаки контролируемой радикальной полимеризации.

Фотодиссоциация C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Co<sup>III</sup>(salen)H<sub>2</sub>O приводит к образованию алкильного радикала и Co<sup>II</sup>(salen) [3]. Дальнейшая полимеризация может протекать, как по обычному радикальному механизму (рис. 2а), так и по «живому», включающему обратимое ингибирование с участием комплекса Co(II) (рис. 2б). В первом случае полимерный радикал R<sub>p</sub><sup>•</sup> гибнет по бирадикальному механизму, а в реакционной массе после завершения фотополимеризации содержится Co<sup>II</sup>(salen). Во втором случае полимерный радикал присоединяется к Co<sup>II</sup>(salen), восстанавливая связь Co-C, и в реакционной массе после окончания фотополимеризации содержится, в основном, комплекс трехвалентного кобальта. Следовательно, установить механизм полимеризации возможно путем опреде-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ НШ-2467.2008.03.

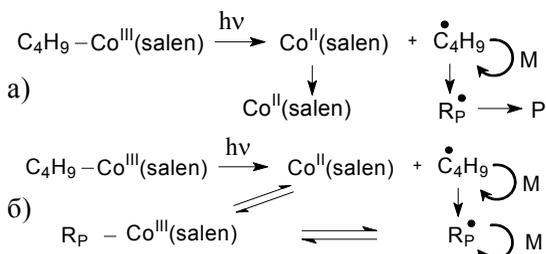


Рис. 2. Механизмы фотоиницированной полимеризации в присутствии комплекса Co(III) (M-мономер): а) обычная радикальная полимеризация; б) с обратимым ингибированием («живая полимеризация»)

ления состояния фотоинициатора после завершения фотополимеризации: Co(III) или Co(II). В настоящей работе, с целью выяснения механизма полимеризации виниловых мономеров в присутствии комплекса Co(III), были изучены закономерности

формирования электронных спектров поглощения комплексов Co(III), Co(II) в различных растворителях и мономерях в условиях нагревания, фотооблучения, наличия и отсутствия кислорода. На основе изученных закономерностей сделан вывод о механизме полимеризации винилацетата и стирола в присутствии  $\text{C}_4\text{H}_9-\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{H}_2\text{O}$ .

### Экспериментальная часть

Комплексы  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})$  и  $\text{C}_4\text{H}_9-\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{H}_2\text{O}$  синтезировали по описанным методикам [3,4]. Винацетат и стирол очищали перегонкой непосредственно перед полимеризацией. Спектрально-чистые растворители (ацетонитрил, хлористый метилен, этиловый спирт) использовали без дополнительной очистки.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2501 PC. Растворы для определения временной зависимости спектров поглощения хранились в темноте при комнатной температуре. Обескислороживание растворителей осуществляли путем нагревания до кипения и охлаждения в атмосфере аргона, растворы готовились и хранились в атмосфере аргона.

Полимеризацию мономеров в массе с концентрацией ФИ  $10^{-3}$  моль/л проводили при облучении фильтрованным светом лампы ПРК с длиной волны  $\lambda=365$  нм. Конверсию определяли гравиметрическим методом.

Молекулярную массу полимеров определяли методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографе «Стайер» со спектрофотометрическим детектором при длине волны 240 нм и 360 нм. В качестве элюента применяли ТГФ, температура измерений 40 °С.

### Результаты и обсуждение

Необходимость тщательного исследования спектральных свойств комплексов Co(III) и Co(II) обусловлена обнаруженной нами изменчивостью контуров полос поглощения необлученных растворов  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  и  $Co^{II}(salen)$  с течением времени [2]. Приводимые в литературе спектрофотометрические данные о контурах полос поглощения растворов комплексов Co(III) и Co(II) при различных воздействиях весьма противоречивы и не позволяют достоверно идентифицировать спектры [3-7].

Проведенные нами исследования показали, что изменение во времени контуров полос поглощения  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  и  $Co^{II}(salen)$  в различных растворителях и мономерах (этанол, ацетонитрил, хлористый метилен, тетрагидрофуран, винилацетат и стирол) имеет одинаковый характер.

При концентрации комплексов кобальта  $10^{-3}-10^{-5}$  моль/л спектры свежеприготовленных растворов Co(III) и Co(II) соответствуют приводимым в [7] и во всех растворителях имеют сходную структуру полос поглощения (рис. 3):

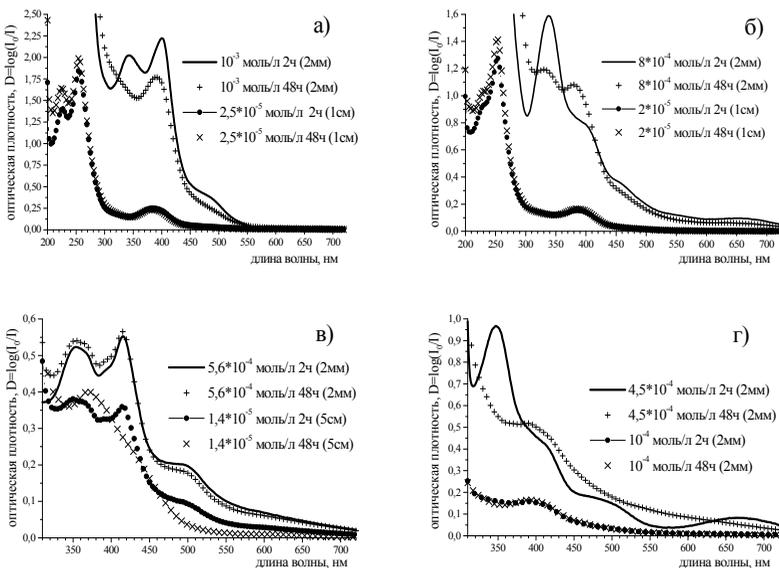


Рис. 3. Концентрационно-временные зависимости спектров поглощения растворов  $Co^{II}(salen)$  и  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$ : а) Co(II) в этаноле; б) Co(III) в этаноле; в) Co(II) в стироле; г) Co(III) в стироле

- I – слабая бесструктурная ( $\epsilon \approx 100-1000$  моль/л) в области длин волн от 550 до 700 нм;
- II – структурная интенсивная ( $\epsilon \approx 5000-15000$  моль/л) с тремя максимумами в интервале от 300 до 550 нм;
- III – структурная интенсивная ( $\epsilon \approx 50000-90000$  моль/л) с двумя максимумами в интервале от 200 до 300 нм.

При хранении растворов контур полосы поглощения изменяется, приходя к широкой бесструктурной полосе с максимумом в интервале от 350 до 400 нм и коэффициентом молярной экстинкции  $3500 \div 7000$  моль/л (рис. 3). Время этой трансформации составляет от нескольких часов (для растворов с концентрацией  $<10^{-4}$  моль/л) до нескольких суток (для растворов с концентрацией  $10^{-3}-10^{-4}$  моль/л), в зависимости от типа растворителя. При дальнейшем хранении никаких изменений не происходит. Нагревание приводит к уменьшению времени трансформации спектра.

Наличие или отсутствие кислорода в растворе не изменяет длительности и характера изменения спектра поглощения как в случае Co(III), так и в случае Co(II).

Таким образом, имеет место медленный процесс трансформации спектров поглощения, общий для комплексов Co(III) и Co(II) от сложного к более простому контуру, причем скорость трансформации зависит от применяемого растворителя, концентрации и типа комплекса и температуры, но не зависит от содержания кислорода в растворе. Сходная трансформация спектров поглощения наблюдается при образовании ассоциатов родамина 6G в водном растворе [8], однако величина концентрации, при которой наблюдается ассоциация, в случае комплексов кобальта меньше на один-два порядка. Эта особенность, как следует из литературных данных [9], может быть связана со строением кристаллической ячейки комплексов кобальта.

Согласно данным рентгеноструктурных исследований и кристаллографических расчетов,  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})$  в твердом состоянии существует преимущественно в виде димеров, координационно связанных между собой по связям Co-O, а ячейка кристаллической решетки состоит из 4-х димерных молекул. Для твердого  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Co}^{\text{III}}(\text{salen})$  описано димерное состояние, аналогичное Co(II) [9]. Димер Co(III) менее прочен, чем Co(II) (расстояние между молекулами димера составляет 2,34 и 2,25 Å соответственно) [9]. Поскольку молекула  $\text{H}_2\text{O}$ , обычно изображаемая в качестве аксиального лиганда ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{-Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{H}_2\text{O}$ ), может быть не координационно-связана с атомом Co, а ассоциирована с экваториальным лигандом [3,4], возможно образование и димера  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, мы установили, что наблюдаемые изменения спектров поглощения растворов  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  и  $Co^{II}(salen)$  связаны с распадом димерной формы до мономерной, этот процесс ускоряется при разбавлении и нагревании. Комплекс  $Co^{II}(salen)$  в мономерах и растворителях при концентрации более  $10^{-4}$  моль/л находится преимущественно в димерной форме.

Для спектрофотометрического исследования механизма фотоиницированной полимеризации в присутствии  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  использовали растворы фотоинициатора в ВА и в стироле. Реакционная смесь выдерживалась в темноте несколько суток до полного распада димерной формы  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$ . За время облучения 16 ч конверсия мономеров составила 10-12% в случае ВА и 5-6% в случае стирола. Различия в скорости процесса для двух мономеров подлежат дальнейшему изучению.

На рис. 4 приведены спектры поглощения двух реакционных смесей:  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  в ВА (рис. 4а) и в стироле (рис. 4б).

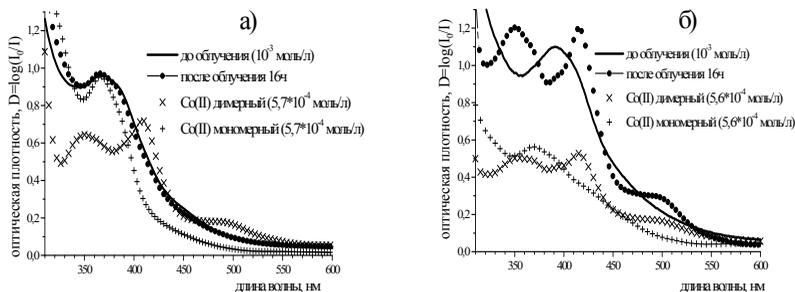


Рис. 4. Изменение спектров поглощения реакционной массы при облучении в сопоставлении со спектром  $Co^{II}(salen)$ : а) винилацетат; б) стирол

Хорошо видно, что контур полосы поглощения реакционной смеси  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  в ВА до облучения совпадает с контуром полосы поглощения реакционной массы после облучения. Следовательно, после полимеризации в течение 16 часов в реакционной массе по-прежнему находится  $Co(III)$ . Таким образом, в случае ВА процесс фотополимеризации идет по схеме с обратимым ингибированием, представленной на рис. 2б. Спектр поглощения раствора фотоинициатора в стироле после облучения в течение 16 часов соответствует спектру поглощения  $Co^{II}(salen)$  в димерной форме (рис. 4б). Следовательно, в случае стирола процесс фотополимеризации идет по схеме обычной радикальной полимеризации (рис. 2а). Тот факт, что при фотоиницированной полимери-

зации ВА реализуется схема из рис. 2б, а стирола – 2а, подтверждается наличием комплекса кобальта, связанного с цепью ПВА, и отсутствием его в цепи полистирола (анализ методом ГПХ со спектрофотометрическим детектором на длине волны 360 нм).

### Заключение

Показано, что методом спектрофотометрирования реакционной смеси до и после фотополимеризации виниловых мономеров в присутствии комплекса  $C_4H_9-Co^{III}(salen)$  можно установить механизм фотополимеризации. В случае винилацетата полимеризация протекает по механизму, включающему обратимое ингибирование с участием образующегося при фотодиссоциации фотоинициатора комплекса  $Co(II)$ , а в случае стирола – по обычному радикальному механизму.

Различия в механизмах фотополимеризации могут быть связаны с разными временами жизни поливинилацетатного и полистирольного радикалов.

#### Литература

1. Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects / A. Debuigne, R. Poli, C. Jerome, et al. // *Progr. in Polym. Sci.* -2009. – V.34. – P. 211-239.
2. Фотоиницированная полимеризация винилацетата в присутствии комплекса органокобальта (III) / Е.А.Свидченко, А.А.Кузнецов, Г.К.Семенова и др. // Структура и динамика молекулярных систем. сб. ст. - Вып. XV. -Йошкар-Ола: МарГТУ, 2008. - Т.1. - С.100-104.
3. Pratt, J.M. Preparation and reactions of organocobalt (III) complexes / J.M.Pratt, P.J.Craig // *Advances in Organometallic Chemistry.* - 1973. - V.11. - P. 331-446.
4. Dodd, D. The organic compounds of cobalt (III) / D.Dodd, M.Johnson // *Organomet. Chem. Rev.* – 1973. - 52. - P. 1-232.
5. Cobalt salen functionalised polycrystalline gold surfaces / M.Räisänen, P. de Almeida, K. Meinander et al. // *Thin Solid Films.* – 2008. – 516. - P. 2948–2956.
6. Determination of Co–C bond dissociation energies for organocobalt complexes related to coenzyme B12 using photoacoustic calorimetry / G.Li, F.Zhang, H.Chen et al.// *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2002. – P. 105–110.
7. Costa G. Organometallic derivatives of cobalt(III) chelates of bis(salicylaldehyde) ethylenediimine / G.Costa, G.Mestroni, L.Stefani // *J:Organometal. Chem.* – 1967. – V.7. - P. 493-501.
8. Кизель, В.А. Практическая молекулярная спектроскопия / В.А.Кизель. – М.: Изд-во МФТИ, 1998. – 276 с.
9. Crystal and molecular structure of NN'-ethylenebis(salicylideneiminato)-ethylcobalt (III) / M.Calligaris, D.Minichelli, G.Nardin et al.// *J. Chem. Soc. A.* - 1971. - P. 2720-2724.

УДК 541.64;

## О ВЫХОДЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ МЕТОДОМ «ЖИВОЙ» ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

С.А. Курочкин

*Институт проблем химической физики РАН*

Синтез сверхразветвленных (СР) полимеров методом трехмерной радикальной полимеризации (РП) позволяет использовать широкодоступное сырье, выпускающееся промышленностью. Трехмерная РП в обычных условиях приводит к образованию сетчатых полимеров уже при малой глубине превращения, поэтому для получения растворимых разветвленных полимеров с высоким выходом необходимо создавать условия, при которых момент гелеобразования либо сдвигается в сторону больших конверсий, либо вообще отсутствует. При этих условиях должна существенно уменьшаться длина первичных полимерных цепей (ППЦ), из которых формируются сначала разветвленные макромолекулы, а затем и сетчатый полимер. Одним из способов регулирования длины полимерной цепи является проведение радикальной полимеризации в режиме «живых» цепей.

Образование разветвленных и СР полимеров при «живой» трехмерной РП схематично представлено на рис. 1. Процесс начинается с образования ППЦ, имеющих «подвешенные» двойные связи, по которым

ППЦ частично объединяются друг с другом при взаимодействии полимерного радикала одной цепи с «подвешенной» двойной связью другой ППЦ. Далее происходит объединение с еще одной ППЦ или же с макромолекулой, состоящей из нескольких ППЦ. И, наконец, при определенных условиях может образоваться бесконечная непрерывная полимерная сетка, гель.

Заметим, что благодаря протеканию радикальной полимеризации в режиме «живых» цепей

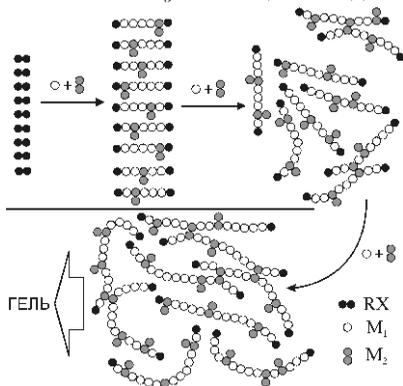
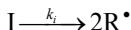


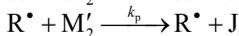
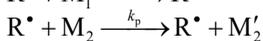
Рис. 1. Образование разветвленных и СР макромолекул при трехмерной РП, протекающей в режиме «живых» цепей

все ППЦ имеют одинаковую длину (идеальный случай), поэтому количество мономерных звеньев в любой полимерной молекуле пропорционально количеству ППЦ, из которых она состоит, то есть ММР разветвленных макромолекул должно быть дискретным.

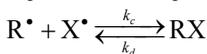
Вещественное инициирование



Рост цепи



Обратимое ингибирование



Квадратичный обрыв цепи



Механизм «живой» трехмерной РП включает реакции: 1) вещественного инициирования введенным инициатором или термического самоинициирования мономера; 2) роста цепи с участием моновинильного  $M_1$  и дивинильного  $M_2$  мономеров, а также «подвешенной» двойной связи  $M'_2$ , в результате которой образуется узел шивки двух первичных полимерных цепей  $J$ ; 3) обратимого ингибирования стабильным нитроксильным радикалом  $X^{\bullet}$  с образованием «спящей» формы растущей первичной полимерной цепи  $RX$ ; 4) квадратичного обрыва цепи, приводящего к необратимой гибели радикалов роста.

Кинетический анализ [1] схемы образования разветвленных и СР полимеров, формирующихся в предгелевый период «живой» трехмерной РП, позволил получить уравнения для средне-численной  $P_n$  (1) и средне-весовой  $P_w$  (2) степеней полимеризации, а также для среднего количества узлов  $J_{pol}$  (4), «живых» концов  $RX_{pol}$  (5) и «подвешенных» двойных связей  $(M'_2)_{pol}$  (6), приходящихся на одну макромолекулу.

Критическая конверсия, при которой  $P_w$  достигает бесконечного значения, соответствует моменту гелеобразования. Ее величина определяется соотношением агента «живой» радикальной полимеризации и дивинильного мономера,  $C_g = \sqrt{[RX]_0 / 2[M_2]_0}$ . Синтез

$$P_n = \frac{[M]_0 C}{[RX]_0 - [M_2]_0 C^2} \quad (1)$$

$$P_w = \frac{[M]_0 C}{[RX]_0^2} \sum_{i=1}^{\infty} i [RX]_i \quad (2)$$

$$[RX]_i = \frac{i^{i-1} [RX]_0 \left( \frac{2[M_2]_0 C^2}{[RX]_0} \right)^{i-1}}{i!} e^{-\frac{2i[M_2]_0 C^2}{[RX]_0}} \quad (3)$$

$$J_{pol} = \left( \frac{[RX]_0}{[M_2]_0 C^2} - 1 \right)^{-1} \quad (4)$$

$$RX_{pol} = \left( 1 - \frac{[M_2]_0 C^2}{[RX]_0} \right)^{-1} = 1 + J_{pol} \quad (5)$$

$$(M'_2)_{pol} = 2 \frac{(1-C)}{C} \left( \frac{[RX]_0}{[M_2]_0 C^2} - 1 \right)^{-1} \quad (6)$$

полимеров с высокой степенью разветвленности возможен только при высоком относительном содержании дивинильного мономера, то есть

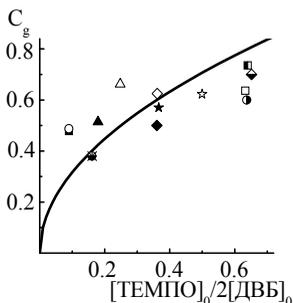


Рис. 2. Зависимость теоретической (сплошная линия) и экспериментальной (точки) критических конверсий гелеобразования  $C_g$  от соотношения ТЕМПО и ДВБ в исходной смеси

в соответствии с теоретическим уравнением (см. рис. 2).

Разветвленные полимеры, синтезированные методом «живой» трехмерной РП и выделенные до момента гелеобразования, характеризуются мультимодальным ММР (см. рис. 3). Это подтверждает положение о том, что полимерный продукт содержит макромолекулы, состоящие из разного количества ППЦ, которые в свою очередь имеют одинаковую длину, то есть подтверждается дискретность ММР полимера, образующегося при «живой» трехмерной РП. Таким образом, полимерный продукт содержит и слаборазветвленные, и СР макромолекулы.

Поскольку нас интересует в большей мере СР макромолекулы, необходимо решить вопрос о том, какие макромолекулы можно отнести к СР, а какие являются лишь разветвленными. Будем считать, что СР является такая макромолекула, для которой фактор Зимма  $g < 0,5$ , то есть такая макромолекула, у которой квадрат радиуса инерции уменьшается более чем в два раза по сравнению с макромолекулой линейного строения той же молекулярной массы. По данным работы [2] к таким макромолекулам относятся молекулы, имеющие не менее шести узлов сшивки, то есть не менее семи ППЦ.

при больших  $[M_2]_0$ . Поэтому для подавления гелеобразования необходимо использовать высокие концентрации агента «живой» радикальной полимеризации  $[RX]_0$ . Экспериментальные величины критической конверсии гелеобразования, наблюдаемые при радикальной (со)полимеризации стирола и дивинилбензола, осуществляемой при 120 °С в присутствии пероксида бензоила и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТЕМПО) (из последних *in situ* образуется агент «живой» полимеризации – алкоксиамин), в зависимости от соотношения ТЕМПО и дивинилбензола изменяются в соот-

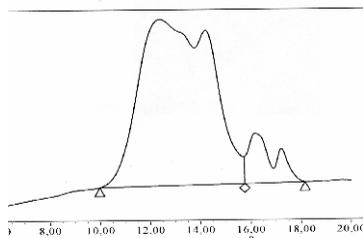


Рис. 3. Типичная гелипроницающая хроматограмма разветвленных полистиролов, полученных методом «живой» трехмерной РП

В настоящей работе получено уравнение для расчета массовой доли макромолекул, состоящей из  $i$  первичных полимерных цепей

$$G_i = \frac{i^{i-1}}{i!} \left( \frac{2[M_2]_0 C^2}{[RX]_0} \right)^{-1} \left( \frac{2[M_2]_0 C^2}{[RX]_0} e^{-\frac{2[M_2]_0 C^2}{[RX]_0}} \right)^i \quad (7)$$

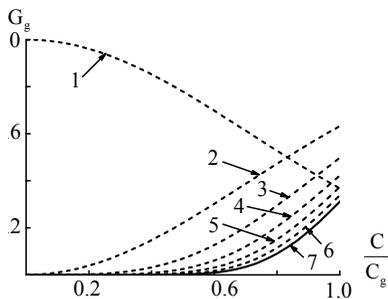


Рис. 4. Массовая доля макромолекул с фактором Зимма  $g = 1$  (1),  $g < 0.8$  (2),  $g < 0.69$  (3),  $g < 0.62$  (4),  $g < 0.57$  (5),  $g < 0.53$  (6),  $g < 0.49$  (7) в составе полимерного продукта, образующегося при «живой» трехмерной РП. Расчет по уравнению (7)

На рис. 4 представлены конверсионные зависимости массовой доли  $G_g$  макромолекул с различным фактором Зимма. Кривая 1 показывает расход отдельных ППЦ, у которых  $g = 1$ . Кривая 2 показывает массовую долю всех макромолекул, кроме ППЦ. Для них  $g < 0.8$ . Кривая 3 показывает массовую долю всех макромолекул, кроме ППЦ и макромолекул, состоящих из двух ППЦ. Для них  $g < 0.69$ . И так далее. Кривая 7 показывает массовую долю всех макромолекул, кроме ППЦ и макромолекул, состоящих из двух, трех, четырех, пяти и шести ППЦ. То есть при любых условиях получения СР полимеров методом «живой» трехмерной РП теоретическая массовая доля макромолекул, которые можно считать СР, не превышает 0.31.

Для повышения выхода СР макромолекул необходимо создать такие условия, чтобы при образовании макромолекулы с высокой степенью разветвленности, например, состоящей из десяти ППЦ, присоединение к ней других макромолекул было бы невозможно. В этом случае остающиеся отдельные ППЦ и слабоветвленные макромолекулы будут объединяться с образованием новых макромолекул с высокой степенью разветвленности, и так до полного исчерпания линейных и слабоветвленных макромолекул. Одним из способов реализации такого варианта процесса является, по-видимому, проведение трехмерной РП в присутствии осадителей.

#### Литература

1. Курочкин, С.А. Расчет молекулярно-массового распределения макромолекул, синтезируемых методом «живой» трехмерной радикальной полимеризации / С.А. Курочкин // Высокомолек. соед. - 2009. [В печати].
2. Zimm, В.Н. The dimensions of chains molecules containing branches and rings / В.Н. Zimm, W.H. Stockmayer // J. Chem. Phys. - 1949. - V. 17. - № 12. - P. 1301-1314.

УДК 541.64;

## **ОККЛЮЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ «ЖИВОЙ» РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА**

С.А. Курочкин, В.Г. Курбатов, Е.О. Перепелицина, В.П. Грачев

*Институт проблем химической физики РАН*

Известно, что обычная радикальная полимеризация (РП) стирола в спиртовом растворе сопровождается окклюзионными явлениями, полимерные цепи сворачиваются в плотные полимерные клубки, коалесцируют и выпадают в осадок [1]. Это приводит к сужению молекулярно-массового распределения полимеров. При «живой» РП рост полимерных цепей в отличие от обычной РП происходит ступенчато на протяжении всего процесса. При низких конверсиях их длина будет невысокой, поэтому особенно в начале процесса окклюзионные явления должны проявляться в меньшей степени. Цель настоящей работы – исследовать влияние окклюзионных явлений на кинетику «живой» РП стирола и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров.

### **Экспериментальная часть**

«Живую» РП стирола проводили в массе и в растворе изопропилового спирта (0 – 90 % об. спирта) при 120 °С в присутствии пероксида дикумила (ПДК) и алкоксиамина, синтезируемого *in situ* из пероксида бензоила (ПБ) и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО). Реакционные смеси заливали в ампулы, и вакуумировали с многократным замораживанием-размораживанием для удаления из смеси растворенного кислорода. Кинетику полимеризации изучали калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом изотермическом микрокалориметре ДАК-1-1 и гравиметрическим методом. Синтезированные полимеры извлекали из ампул, сушили при 60 °С под вакуумом до постоянной массы и анализировали методом окклюзионной хроматографии на жидкостном хроматографе Waters GPCV 2000 (тип колонки PLgel 5µm MIXED-C, скорость подачи ТГФ 1 мл/мин, 35 °С) в комплексе с детектором многоуглового светорассеяния DAWN HELEOS II (Wayatt).

### **Результаты и их обсуждение**

Обычную и «живую» РП стирола в массе и растворе изопропилового спирта проводили в присутствии высокотемпературного инициатора

$[ПДК]_0 = 0.01$  моль/л (табл. 1), чтобы обеспечить практически одинаковую скорость дополнительного иницирования  $W_i$  при разной концентрации стирола.

Таблица 1  
Начальные условия проведения РП стирола и молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров.  $[ПДК]_0 = 0.01$  моль/л.  $T = 120^\circ C$

№	Фипс, % об.	$[M]_0$ , моль/л	$[ТЕМПО]_0$ , моль/л	$[ПБ]_0$ , моль/л	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
1	0	8.7	–	–	138400	316800	2.29
2	50	4.4	–	–	42400	87700	2.07
3	90	0.87	–	–	9500	16300	1.72
4	0	8.7	0.0871	0.0726	13100	16500	1.26
5	30	6.1	0.0610	0.0508	7500	10100	1.35
6	50	4.4	0.0436	0.0363	7000	9400	1.34
7	70	2.6	0.0261	0.0218	7200	9100	1.26
8	90	0.87	0.0087	0.0073	5500	8200	1.49
9	0	8.7	0.0087	0.0073	67800	108600	1.60
10	30	6.1	0.0061	0.0051	38400	70900	1.85
11	50	4.4	0.0044	0.0036	24200	49300	2.04
12	70	2.6	0.0026	0.0022	20200	32600	1.61
13	90	0.87	0.00087	0.00073	7900	13600	1.72

Примечание: характеристики ММР даны для предельных конверсий.

При обычной РП стирола (опыты №№1–3) в присутствии изопропилового спирта начальная приведенная скорость полимеризации снижается (рис. 1), поскольку уменьшается вклад термического самоиницирования стирола  $W_{i\text{ТЕРМО}}$  в общую скорость иницирования  $W_i$  ( $W_i$  равна сумме  $W_{i\text{ТЕРМО}}$  и скорости иницирования ПДК  $W_{i\text{ПДК}}$ ), величина которой определяет скорость РП  $W/[M] = k_p \sqrt{W_i/k_t}$ . Скорость «живой» РП стирола при  $[M]_0/[ТЕМПО]_0 = 1000$ , (опыты №9–13) имеет аналогичную зависимость от объемного содержания спирта Фипс (рис. 3).

При  $[M]_0/[ТЕМПО]_0 = 100$  (опыты №№4–8)  $W/[M]$  сильно занижена даже в чистом стироле (рис. 2), что, вероятно, связано со вторичным ингибированием [2], особенно сильно проявляющемся при высоких концентрациях ТЕМПО. Добавление 30 об.% изопропилового спирта приводит к еще большему снижению  $W/[M]$ . Присутствие ИПС, по-видимому, способствует индуцированному не эффективному распаду ПБ [3], что объясняет наличие наблюдаемого на кинетических кривых индукционного периода, вызванного, вероятно всего, избыточной концентрацией ТЕМПО после полного распада ПБ. Обращает на себя внимание факт увеличения  $W/[M]$  с разбавлением. Это подтверждает предположение о вторичном ингибировании продуктами, образующимися из ТЕМПО [2], так как при сохранении отношения  $[M]_0/[ТЕМПО]_0$  с разбавлением спиртом пропорционально уменьшается исходная концен-

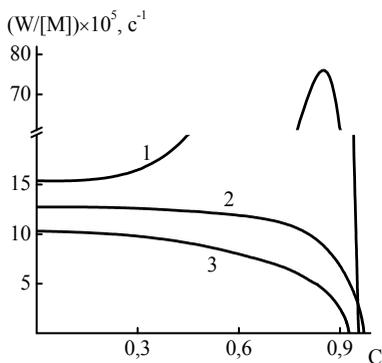


Рис. 1. Кинетические кривые обычной радикальной полимеризации стирола в массе (1) и в растворе 2-пропанола при объемном содержании спирта  $\varphi = 50$  (2), 90% (3).  $[ПДК]_0 = 0.01$  моль/л.  $T = 120^\circ\text{C}$

отношению начальных концентраций мономера и ТЕМПО и конверсии мономера  $C$ ,  $P_n = ([M]_0/[ТЕМПО]_0) \times C$ , поэтому при  $[M]_0/[ТЕМПО]_0 = \text{const}$  снижения молекулярной массы с разбавлением не должно происходить. Как видно из табл. 1, полимеры, полученные в присутствии ПБ и ТЕМПО, имеют более низкие величины  $M_w/M_n$  по сравнению

трация ТЕМПО в реакционной системе, что и приводит к увеличению стационарной скорости полимеризации.

Молекулярная масса полистиролов (см. табл. 1), образующихся при обычной РП (опыты №№ 1–3), снижается при добавлении изопропилового спирта, так как уменьшается отношение скоростей роста и обрыва материальной цепи  $P_n = k_p[M]/\sqrt{W_i k_t}$

вследствие снижения концентрации мономера  $[M]$ . При «живой» РП стирола длина полимерной цепи  $P_n$  прямо пропорциональна

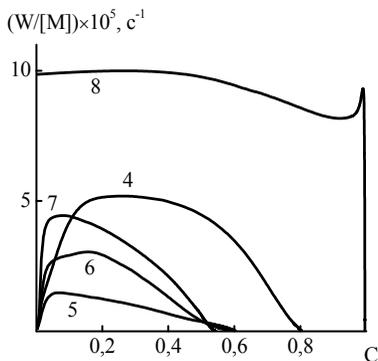


Рис. 2. Кинетические кривые «живой» радикальной полимеризации стирола в массе (4) и в растворе 2-пропанола при объемном содержании спирта  $\varphi = 30$  (5), 50 (6), 70 (7) и 90% (8).  $[M]_0/[ТЕМПО]_0 = 100$ .  $[ТЕМПО]_0/[ПБ]_0 = 1.2$ .  $[ПДК]_0 = 0.01$  моль/л.  $T = 120^\circ\text{C}$

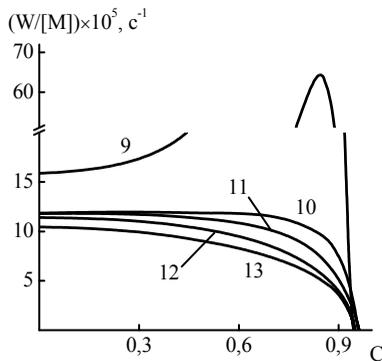


Рис. 3. Кинетические кривые «живой» радикальной полимеризации стирола в массе (9) и в растворе 2-пропанола при объемном содержании спирта  $\varphi = 30$  (10), 50 (11), 70 (12) и 90% (13).  $[M]_0/[ТЕМПО]_0 = 1000$ .  $[ТЕМПО]_0/[ПБ]_0 = 1.2$ .  $[ПДК]_0 = 0.01$  моль/л.  $T = 120^\circ\text{C}$

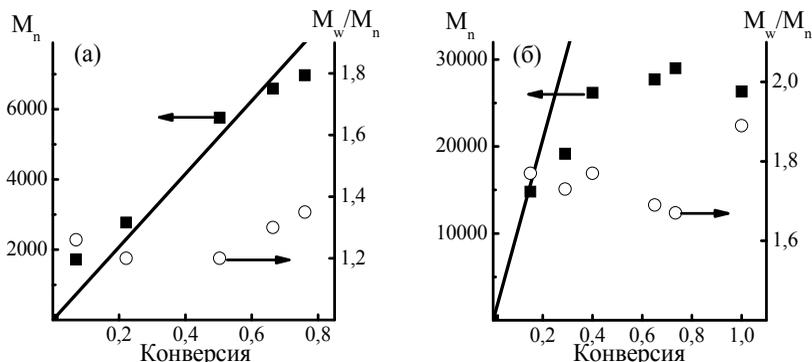


Рис. 4. Конверсионные зависимости среднечисленной молекулярной массы  $M_n$  и показателя полидисперсности  $M_w/M_n$  полимеров, синтезированных «живой» радикальной полимеризацией стирола в присутствии 50% об. 2-пропанола при  $[M]_0/[TEMPO]_0 = 100$  (а) и 1000 (б). Сплошные линии теоретические

с полимерами, полученными в их отсутствие, что указывает на реализацию режима «живых» цепей в опытах №№ 4–13. При  $[M]_0/[TEMPO]_0 = 100$  (опыт № 6) рост молекулярной массы с конверсией подчиняется теоретической зависимости (рис. 4<sup>а</sup>). Однако в присутствии 90 об. % изопропилового спирта (опыт № 8) образуются полимеры, имеющие молекулярную массу в два раза ниже теоретической.

При  $[M]_0/[TEMPO]_0 = 1000$  уже при 50%-ом содержании 2-пропанола (опыт № 11) наблюдаются отклонения от теоретической зависимости роста молекулярной массы с конверсией (рис. 4<sup>б</sup>). В области конверсий около 40%  $M_n$  достигает  $\sim 25000$  и дальнейший ее рост прекращается. При этом наблюдается выделение прозрачной полимерной фазы с четкой границей раздела фаз, то есть происходит окклюзия полимерных цепей и их коалесценция. По-видимому, дальнейший рост «живых» цепей в выделившейся нижней фазе практически не идет, так как она обеднена мономером.

#### Литература

1. Полимеризация виниловых мономеров / Под ред. Д.Хэма; пер. с англ. М.А. Брука и В.А. Кронгауза. – М.: Химия, 1973. – 312 с.
2. Курочкин, С.А. Интерпретация кинетики «живой» радикальной полимеризации стирола в присутствии алкоксиамина в рамках гипотезы вторичного ингибирования / С.А. Курочкин, В.П. Грачев, Г.В. Королев // Высокомолек. соед.; сер. А. – 2007. – Т. 49, №4. – С. 593-601.
3. Уоллинг, Ч. Свободные радикалы в растворе / Ч. Уоллинг; пер. с англ. под ред. Г.А. Разуваева. – М.: Иностр. лит-ра, 1960. – 531 с.

УДК 541.64

## **ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА<sup>1</sup>**

М.А. Силантьев, С.А. Курочкин, А.А. Батурина, Е.О. Перепелицина,  
М.П. Березин, В.П. Грачев, Г.В. Королев

*Институт проблем химической физики РАН*

До недавнего времени трехмерная радикальная полимеризация (ТРП) использовалась только для получения сетчатых полимеров. Однако с появлением такого класса полимеров, как сверхразветвленные полимеры (СРП), ТРП стала развиваться в качестве нового метода синтеза СРП. Основными достоинствами этого метода являются: возможность получения СРП в одну стадию, высокая скорость и управляемость процесса и др. Однако из-за цепного механизма роста макромолекул переход от разветвленного полимера к сетчатому происходит при значениях конверсии  $\sim 1\%$  (при обычных условиях). В существующих способах синтеза, основанных на ТРП, увеличение критической конверсии гелеобразования осуществляется за счет использования высоких концентраций инициатора, агентов и катализаторов передачи цепи, агентов «живой» полимеризации. В данной работе увеличение критической конверсии гелеобразования достигается за счет использования ингибирующего действия кислорода. Растущий полимерный радикал, взаимодействуя с молекулой кислорода, образует пероксильный радикал  $\text{ROO}\cdot$ , который с высокой скоростью реагирует с углеводородами, отрывая от них атом водорода. В результате происходит ограничение роста полимерной цепи и образование кислородсодержащих групп в составе полимера.

### **Экспериментальная часть**

В качестве исходных мономеров использовались стирол (СТ) и дивинилбензол (ДВБ). Полимеризацию проводили в трехгорлой колбе, помещенной в масляную баню ( $95\text{ }^\circ\text{C}$ ), оснащенной обратным холодильником, механическим перемешивающим устройством (750 об/мин), при постоянной подаче кислорода. Смесь СТ и ДВБ растворяли в о-ксилоле

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-32543-а).

(40% мас. мономеров), концентрация инициатора 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила составляла  $[АИБН]_0 = 1 \times 10^{-2}$  моль/л. Проводились две серии опытов, отличающихся способом подачи кислорода: продувка кислородом над реакционной массой (~ 8 л/ч) – серия А, барботирование кислорода через реакционную массу (~ 12 л/ч) – серия Б. Гравиметрическим методом была изучена кинетика ТРП в присутствии кислорода. Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров определяли методом эксклюзионной хроматографии на трехдетекторном гель-хроматографе «Waters Alliance GPC 2000». Содержание пероксидных групп в составе полимеров анализировали йодометрическим методом. Содержание «подвешенных» двойных связей в макромолекулах определяли методом озонлиза. Вязкостные характеристики синтезированных полимеров определяли вискозиметрическим методом с помощью капиллярного вискозиметра Убеллоде (ТГФ, T=20 °С).

### Результаты и их обсуждение

При проведении серии опытов варьировалось соотношение дивинильного мономера (ДВБ) и моновинильного (СТ), при этом массовая доля мономеров в растворе оставалась неизменной (табл. 1).

Таблица 1

Условия синтеза, начальные приведенные скорости полимеризации (W/[M]) и конечные значения конверсии ( $C_{кон}$ ) при ТРП стирола и ДВБ в присутствии кислорода. T = 95 °С,  $[АИБН]_0 = 1 \times 10^{-2}$  моль/л

№	СТ/ДВБ моль/моль	Время синтеза, мин	W/[M]×10 <sup>3</sup> , мин <sup>-1</sup>	C <sub>кон</sub> , %
A1	100 / 4.2	300	5.2	114
A2	100 / 9.2	300	4.4	103
A3	100 / 14.7	300	5.6	112
A4	100 / 28.8	300	9.1	126
A5	100 / 47.9	300	8.2	123
A6	100 / 77.9	100	6.3	60
B1	100 / 0	300	4.4	77
B2	100 / 61.2	300	7.7	120
B3	100 / 77.9	300	6.6	125
B4	100 / 103.7	300	3.0	136
B5	100 / 123.6	300	2.8	141
B6	100 / 179.9	125	1.7	69

Конечные значения конверсии по мономеру во всех опытах превышают 100%, что обусловлено включением в структуру полимера атомов кислорода. Типичные кинетические кривые представлены на рис. 1. Конверсия возрастает с увеличением времени синтеза, достигая максимальной величины при времени синтеза 240-300 мин. Величины начальной приведенной скорости полимеризации, определенные из анаморфоз кинетических кривых (в координатах « $\ln(1/(1-C))$  – время синтеза»), изменяются в пределах  $1.7 - 9.1 \times 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup>.

Поскольку наиболее разветвленный полимер образуется вблизи геле-точки, в работе были определены условия, при которых получается нерастворимый гель при наибольшей конверсии: серия А – 78 моль ДВБ на 100 моль СТ (С = 60%), серия Б – 180 моль ДВБ на 100 моль СТ (С = 95%). Для получения растворимых СРП процесс, проводимый при указанных условиях, останавливали за 25 мин до момента гелеобразования (А6 и Б6).

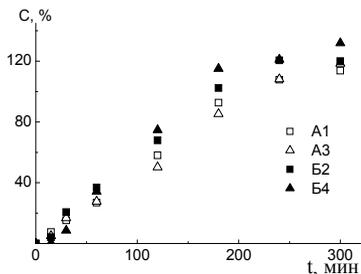


Рис. 1. Зависимость конверсии мономеров (С) от времени (t) окислительной полимеризации СТ и ДВБ для опытов А1, А3, Б2 и Б4

Для полимеров, полученных в присутствии ДВБ, характерно более широкое молекулярно-массовое распределение (табл. 2), чем для линейного полимера (Б1). Полимер (Б6), полученный вблизи геле-точки, имеет более

высокие значения  $M_n$  и  $M_w$ . В совокупности с мультимодальным характером хроматографических кривых (рис. 2) это указывает на наличие в полимерном продукте молекул, состоящих из нескольких первичных полимерных цепей, то есть сверхразветвленных макромолекул.

Таблица 2

**Молекулярно-массовые и вязкостные характеристики полимеров, полученных при барботировании кислорода через реакционную массу**

№	СТ/ДВБ моль/моль	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$M_w/M_n$	$[\eta] \times 10^2$ , 100мл/г	$k'$
Б1	100 / 0	910	1730	2800	1.9	2.6	1.6
Б2	100 / 61.2	510	9700	386700	19.2	3.0	1.6
Б3	100 / 77.9	500	7100	454800	14.3	2.8	2.0
Б4	100 / 103.7	470	2950	254900	6.2	2.7	1.7
Б5	100 / 123.6	490	12250	1041000	25.2	2.5	2.3
Б6	100 / 179.9	3200	58900	275500	18.3	-	-

По данным элементного анализа (табл. 3) с увеличением времени синтеза массовая доля кислорода возрастает, что свидетельствует об увеличении количества кислородсодержащих групп в составе полимера. Элементный состав полимера, полученного в опыте А6, приведен для непересаженного и пересаженного (А6\*) образцов. Близкий элементный состав этих образцов указывает на наличие кислородсодержащих групп в составе полимера, а не только в низкомолекулярных продуктах реакции.

Полимеры, полученные в серии Б, содержат пероксидные группы и «подвешенные» двойные связи (табл. 4), то есть они могут участвовать

в процессе полимеризации в качестве макроинициатора и сомономера.

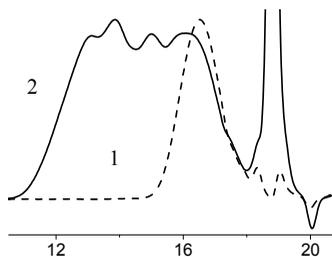


Рис. 2. Хроматографические кривые линейного Б1 (1) и разветвленного Б6 (2) полимеров (детектор – рефрактометр-интерферометр)

Таблица 3  
Элементный состав полимеров, полученных в опытах А4, А5 и А6

№	Время синтеза, мин	Содержание элемента, % мас.		
		С	Н	О
А4	30	78.3	7.4	14.3
	120	73.3	6.9	19.8
	300	70.8	6.6	22.6
А5	30	80.1	7.6	12.3
	120	74.6	6.8	18.6
	300	70.5	6.6	22.9
А6	30	80.5	7.6	11.9
	100	75.9	7.0	17.1
А6*	100	75.4	7.4	17.2

Известно, что для растворов СРП характерны слабая зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера и меньшие значения характеристической вязкости по сравнению с линейными аналогами.

Таблица 4  
Содержание пероксидных групп (О-О) и «подвешенных» двойных связей (С=C) в синтезированных полимерах

№	[O-O]×10 <sup>4</sup> , моль/г	[C=C]×10 <sup>5</sup> , моль/г
Б1	17.2	2.7
Б2	4.8	7.5
Б3	5.5	6
Б4	7.1	12
Б5	6.6	7

В табл. 2 приведены значения характеристической вязкости и констант Хаггинса  $k'$  для полимеров, полученных при различном содержании ДВБ в исходной смеси. При переходе от линейного к разветвленному полимеру характеристическая вязкость практически не изменяется, в то время как величина  $M_w$  увеличивается в ~ 7 раз (ср. опыт Б1 и Б5 табл.2). Значения  $k'$  возрастают с увеличением доли ДВБ с 1.6 до 2.3. Поскольку природа взаимодействия растворителя с полимерами, полученными при более высоких концентрациях ДВБ, не должна изменяться, то повышенные значения  $k'$  могут свидетельствовать о более разветвленной структуре таких полимеров.

Таким образом, изучен процесс ТРП в присутствии кислорода как способ синтеза СРП. Определены условия получения растворимых полимеров с высокой степенью разветвления. Показано, что полученные полимеры содержат сверхразветвленные макромолекулы, которые состоят из нескольких первичных полимерных цепей и имеют более компактную форму макромолекулы в растворе по сравнению с линейным аналогом.

УДК 541.64

## **СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ДИМЕТАКРИЛАТА ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ПРИСУТСТВИИ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО МАКРОИНИМЕРА<sup>1</sup>**

М.А. Силантьев, С.А. Курочкин, В.П. Грачев, Г.В. Королев

*Институт проблем химической физики РАН*

Благодаря особенностям топологической структуры сверхразветвленные полимеры (СРП) обладают рядом уникальных свойств. В частности, благодаря компактной структуре СРП слабо взаимодействуют друг с другом и находятся в виде изолированных макромолекул даже в концентрированных растворах. Можно предположить, что введение сверхразветвленного макроинимера (СРМ), который наряду с особенностями топологической структуры СРП содержит группы, способные инициировать радикальные процессы и участвовать в реакциях сополимеризации, должно повлиять на кинетику процесса, структуру и свойства получаемого сетчатого полимера. Поэтому в данной работе была исследована полимеризация диметакрилата триэтиленгликоля (ДМТЭГ) в присутствии СРМ, синтезированного в работе [1], изучены физико- и термомеханические свойства полученных сетчатых полимеров.

### **Экспериментальная часть**

Полимеризацию ДМТЭГ в присутствии добавки СРМ проводили в изотермических условиях при температуре 60°C, в качестве инициатора использовали 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил  $[АИБН]_0 = 1 \times 10^{-2}$  моль/л. Кинетику ТРП изучали калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1 в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения. Этим же методом определяли содержание «подвешенных» двойных связей в СРМ. Термомеханическим методом на прецизионной автоматической установке УИП-70М в режимах дилатометрии и пенетрации были получены термомеханические кривые образцов сетчатого полимера. Измерения проводились при постоянной скорости нагрева 5 К/мин. Физико-механические свойства полимеров изучали на установке с рычажным динамометром (в режиме

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-32543-а).

одноосного сжатия), специально сконструированной для исследования миниобразцов массой около 0,1 г.

### Результаты и их обсуждение

Поскольку СРМ может участвовать в процессе полимеризации в качестве инициатора и мономера, влияние его добавки в первую очередь должно отразиться на кинетике полимеризации. Содержание «подвешенных» двойных связей в СРМ, определенное калориметрическим методом по суммарному тепловыделению при полимеризации чистого СРМ в толуоле, составляет  $3,4 \times 10^{-3}$  моль/г. Содержание пероксидных и гидропероксидных групп –  $4 \times 10^{-4}$  моль/г [1].

Конверсионные зависимости приведенной скорости полимеризации ДМТЭГ в присутствии добавок СРМ представлены на рис. 1. Видно, что при добавлении СРМ кинетические кривые, так же как и для гомополимеризации ДМТЭГ, характеризуются автоускорением и автоторможением. Однако наблюдается значительное увеличение скорости по-

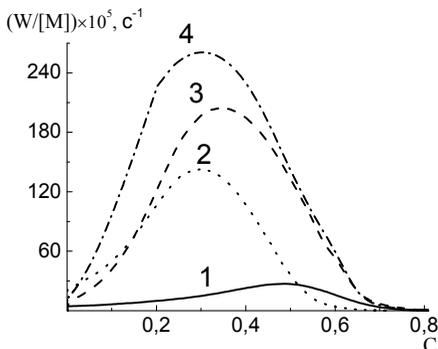


Рис. 1. Конверсионные зависимости приведенной скорости полимеризации ДМТЭГ с добавкой СРМ 0 (1), 1 (2), 5 (3) и 10% мас. (4).  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $[\text{АИБН}]_0 = 1 \times 10^{-2}$  моль/л

лимеризации, особенно максимальной, и смещение максимума кинетической кривой в область меньших значений конверсии уже при добавлении 1% мас. СРМ. Максимальная приведенная скорость полимеризации  $W_{\text{max}}$  и конверсия соответствующая ей  $S_{\text{max}}$ , а также предельно достижимая конверсия  $S_{\text{пр}}$  при различном содержании СРМ представлены в табл. 1. При добавлении 1% мас. СРМ максимальная приведенная скорость полимеризации возрастает в  $\sim 5$  раз, а

при добавлении 10% – в  $\sim 10$  раз.

Увеличение скорости полимеризации, вероятно, связано с наличием в составе СРМ пероксидных групп, которые при нагревании легко распадаются с образованием свободных радикалов, способных инициировать полимеризационный процесс.

**Кинетические параметры полимеризации ДМТЭГ  
с различным содержанием добавки СРМ**

Содержание СРМ, % мас.	$W_{\max} \times 10^5, \text{с}^{-1}$	$C_{\max}, \%$	$C_{\text{пр}}, \%$
0	27.1	48.3	78.8
1	142.6	29.9	83.2
5	204.6	34.3	71.7
10	260.7	30.0	83.9

Как правило, изменение скорости полимеризации отражается на структуре и свойствах сетчатого полимера. Поэтому были изучены физико- и термомеханические свойства сетчатых полимеров, полученных в присутствии добавки СРМ.

Типичные физико-механические кривые синтезированных сетчатых полимеров представлены на рис. 2. По наклону гукковского участка деформационных кривых определяли модуль упругости в стеклообразном состоянии  $E_1$ , по наклону прямолинейного участка в вынужденно-эластическом состоянии определяли модуль упругости в вынужденно-эластическом состоянии  $E_2$ . Точка пересечения прямых, проведенных по прямолинейным участкам деформационной кривой, соответствующих стеклообразному и вынужденно-эластическому состоянию, равна критическому напряжению перехода из стеклообразного в вынужденно-эластическое состояние  $\sigma_{\text{кр}}$ . Добавка макроиниатора практически не влияет на величину модуля упругости в стеклообразном состоянии, приводит к незначительному снижению модуля упругости в вынужденно-эластическом состоянии и напряжения перехода из стеклообразного в вынужденно-эластическое состояние (табл. 2).

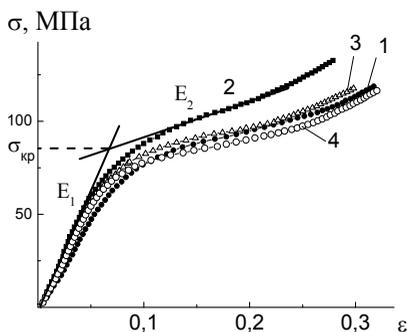


Рис. 2. Деформационные кривые в координатах «напряжение ( $\sigma$ ) — относительная деформация ( $\varepsilon$ )» сетчатого полимера с добавками СРМ 0 (1), 1 (2), 5 (3) и 10% мас. (4)

Добавка макроиниатора практически не влияет на величину модуля упругости в стеклообразном состоянии, приводит к незначительному снижению модуля упругости в вынужденно-эластическом состоянии и напряжения перехода из стеклообразного в вынужденно-эластическое состояние (табл. 2).

Термомеханические параметры сетчатых полимеров, полученных в присутствии добавки СРМ, представлены в табл. 3. Температуры стеклования определенные из дилатометрических кривых ( $T_g^{\text{дил}}$ ) имеют более низкие значения, чем температуры стеклования определенные из термомеханических кривых ( $T_g^{\text{терм}}$ ).

Таблица 2  
**Физико-механические параметры полимеров ДМТЭГ, полученных в присутствии добавок СРМ.**

Содержание СРМ, % мас	$E_1$ , МПа	$E_2$ , МПа	$\sigma_{кр}$ , МПа
0	1100	170	85
1	1300	190	85
5	1200	120	80
10	1300	120	75

Наблюдается незначительное снижение  $T_g^{дил}$  и  $T_g^{терм}$  при содержании СРМ более 5 %, коэффициенты термического расширения изменяются в пределах погрешности метода.

Такое различие обусловлено тем, что  $T_g^{дил}$  в большей мере характеризует начало переходной области из стеклообразного в высокоэластическое состояние, а  $T_g^{терм}$  соответствует середине переходной области.

Видно, что добавка СРМ не оказала влияния на термомеханические свойства сетчатого полимера.

Таблица 3

**Термомеханические параметры полимеров ДМТЭГ, полученных в присутствии добавок СРМ**

Содержание СРМ, % мас	$T_g^{дил}$ , °С	$T_g^{терм}$ , °С	$\alpha_1 \cdot 10^4$ , К <sup>-1</sup>	$\alpha_2 \cdot 10^4$ , К <sup>-1</sup>
0	100	116	2.7	4.6
1	106	116	2.7	5.2
5	101	114	2.5	4.3
10	97	114	3.1	5.4

Таким образом, изучена кинетика процесса полимеризации ДМТЭГ в присутствии СРМ. Определены физико- и термомеханические параметры полученных сетчатых полимеров. Установлено, что добавка СРМ приводит к существенному увеличению скорости полимеризации ДМТЭГ с образованием сетчатых полимеров, практически не отличающихся по физико- и термомеханическим свойствам от полимера, синтезируемого в ее отсутствие.

#### Литература

1. Особенности синтеза сверхразветвленных полимеров методом трехмерной радикальной полимеризации в присутствии кислорода/ М.А. Силантьев, С.А. Курочкин, А.А. Батурина и др.// Структура и динамика молекулярных систем: сб. ст. - Вып. XVI, Т.1.- Йошкар-Ола: МарГТУ, 2009. – С. 258-261.

УДК 541-64

## ОТ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ К ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ ПОЛИМЕРНЫМ СЕТКАМ<sup>1</sup>

В.В. Ожиганов, С.В. Курмаз

*Институт проблем химической физики РАН*

Цель работы – на примере диметакрилата 1,6-гександиола (ДМГД) изучить особенности формирования полимерных сеток в присутствии фуллеренсодержащих разветвленных полиметакрилатов (5-40 мас.%), представляющих интерес в качестве наномодификаторов структуры и свойств полимеров.

### Экспериментальная часть

Разветвленные сополимеры получены радикальной сополимеризацией ММА с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) в толуоле, контролируемой передатчиком цепи – 1-декантиолом (ДТ), из реакционных смесей ММА–ДМТЭГ–ДТ составов 100:5:5 (I), 100:21:21 мол.% (II). Разветвленные полиметакрилаты с ковалентно связанным фуллереном получены с помощью радикальной сополимеризации ММА с ДМТЭГ в толуоле, содержащем 0,7 г/л  $C_{60}$ , в присутствии ДТ из реакционных смесей составов 100:5:5 (III) и 100:21:21 мол.% (IV). Путем смешивания растворов сополимера II и  $C_{60}$  в толуоле и удаления растворителя получен фуллерен-полимерный композит – ФПК (V), содержащий ~1 мас.% фуллерена.

Разветвленные сополимеры и их  $C_{60}$ -производные исследованы эксклюзионной хроматографией (ЭХ) в сочетании со светорассеянием, ДСК и озонлизом. Их реологические свойства измерены в толуоле с помощью вискозиметра Уббелоде. Методами ИК- и УФ-спектроскопии изучено строение разветвленных сополимеров I-IV и ФПК.

Сетчатые полимеры ДМГД с добавками сополимеров и ФПК (0-40 мас.%) получены радикальной полимеризацией в массе. Кинетику полимеризации ДМГД в их присутствии исследовали методом изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1. Выполняли золь-гель-анализ полимеров ДМГД с различными добавками II и IV, определяли содержание в них гель- и золь-фракций. Для этого образцы полимеров

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке Программы № 7 ОХНМ РАН.

экстрагировали кипящим бензолом в течение 20 ч при 80 °С в аппарате Соклета, затем сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Структурно-физическое исследование полимеров ДМГД с добавками сополимеров и ФПК проводили путем измерения механических свойств в режиме одноосного сжатия при малых скоростях деформирования  $\sim 1 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> и термомеханических свойств с помощью установки УИП-62-М при скорости нагревания 2.5 град/мин и постоянной нагрузке. Из термомеханических кривых определяли температуру стеклования  $T_c$  и ширины переходов  $\Delta T_c$ .

### Результаты и обсуждение

Различия в хроматограммах сополимеров I и III (рис. 1) обусловлены увеличением доли низкомолекулярной фракции в сополимере III. Хроматограммы сополимеров II и IV являются идентичными. Из данных, приведенных в таблице, следует, что молекулы  $C_{60}$ , присоединенные к полимерным цепям, практически не влияют на величину  $M_w$  сополимеров. Уменьшение полидисперсности указывает на образование более однородных по составу и весу макромолекул.

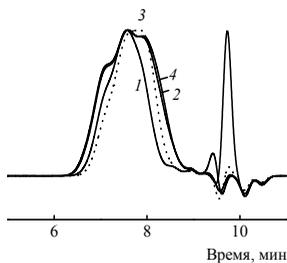


Рис. 1. Хроматограммы разветвленных сополимеров I (1) и II (2) и их фуллеренсодержащих производных III (3) и IV (4) по данным ЭХ с рефрактометрическим детектором. Колонка PS-gel 5 мкм MIXED-C, 300 × 7.5 мм, элюент – ТГФ.  $T = 35^\circ\text{C}$ . Скорость элюирования – 1 мл/мин

Таблица

Физико-химические параметры сополимеров I-IV

Сополимер	ММР*		$T_c, ^\circ\text{C}^{**}$	$[C=C]$ , моль/кг	$[\eta]$ , дл/г
	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$			
I	12.2	2.5	73.8	0.3	0.055
II	14.9	4.3	34.3	0.86	0.053
III	11.8	1.8	67.4	0.36	0.050
IV	16.7	3.4	34.2	0.83	0.057

\*По данным ЭХ со светорассеянием. \*\*Измерена с помощью дифференциального сканирующего калориметра Mettler Toledo при скорости нагрева 5 град/мин.

Сравнительный анализ данных таблицы указывает на отсутствие существенного влияния  $C_{60}$  и на другие физико-химические свойства сополимеров. Из анализа ИК-спектров сополимеров I и III, II и IV сле-

дует, что их молекулярная структура не изменяется при внедрении  $C_{60}$  в полимерные цепи. В УФ-спектрах сополимеров III и IV в  $CHCl_3$  полоса поглощения  $C_{60}$  при  $\lambda_{max} = 260$  нм имеет колебательную структуру. Это указывает на нарушение общей фуллереновой системы  $\pi$ -связей, вероятно, в результате протекания реакции радикального присоединения на нескольких центрах  $C_{60}$ . В УФ-спектре ФПК в  $CHCl_3$  присутствуют полосы поглощения свободного  $C_{60}$  при  $\lambda_{max} = 260$  и 330 нм.

Высокое сродство между разветвленными сополимерами, их  $C_{60}$ -производными, ФПК и мономером ДМГД обеспечивает образование термодинамически устойчивых растворов. Реакционные смеси ДМГД с добавками I-V представляют собой однофазные системы. На рис. 2 приведены кинетические кривые полимеризации ДМГД в присутствии фуллеренсодержащего разветвленного сополимера IV и ФПК в координатах приведенная скорость полимеризации  $w/[M]$  – конверсия  $S$ .

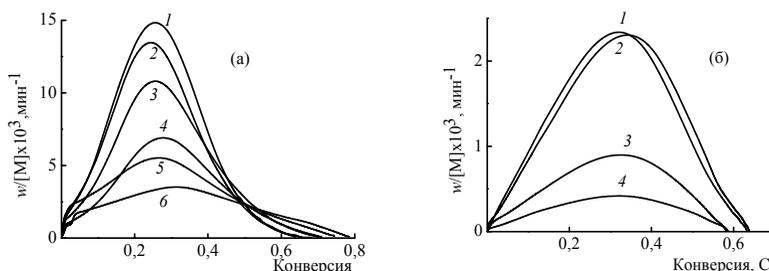


Рис. 2. Кинетика полимеризации ДМГД в присутствии 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5) и 40 (6) мас.% сополимера IV (а) и в присутствии 5 (1), 10 (2), 20 (3) и 30 (4) мас.% ФПК (б).  $T = 60^\circ C$ , инициатор – АБН ( $6.3 \times 10^{-3}$  моль/л)

Видно, что в присутствии добавок IV и V приведенная скорость полимеризации существенно снижается. Предельная конверсия  $S=C=C$  связей при полимеризации ДМГД в присутствии IV возрастает, а при добавлении тех же количеств V снижается. Добавка IV вызывает те же эффекты, как и II. Это обусловлено участием “повешенных”  $C=C$  связей сополимеров II и IV в радикальном процессе, а также влиянием вязкости на элементарные константы скорости. Кинетические эффекты при полимеризации ДМГД в присутствии IV и, в большей степени V, могут быть вызваны также ингибирующим действием  $C_{60}$  и снижением скорости иницирования в результате реакции между  $C_{60}$  и радикалами АБН.

Золь-гель-анализ полимеров ДМГД, полученных в присутствии сополимеров II и IV, показал, что с ростом их содержания доля золь-фракции увеличивается. Содержащиеся в золь-фракции полимеры, по данным ЭХ и ИК-спектроскопии, соответствуют добавкам II, IV и про-

дуктам их полимеризации. Используя дейтерированный сополимер II, методом ИКС доказано его присутствие и в гель-фракции. Таким образом, сополимеры II и IV лишь частично участвуют в полимеризации, и преимущественно служат полимерным наполнителем. Реакционными центрами в макромолекулах III и IV, наряду с "подвешенными" C=C связями, по-видимому, являются и кратные связи C<sub>60</sub>.

Полимеры ДМГД с добавками II, IV и V, характеризуются различными механическими свойствами (рис. 3). При добавлении сополимеров II и IV и увеличении их содержания модули упругости E<sub>1</sub> возрастают. При добавлении V величина E<sub>1</sub> изменяется незначительно. Во всех случаях имеет место снижение модуля E<sub>2</sub>. При этом значения E<sub>2</sub> в поли-ДМГД с добавками IV и V оказываются больше, чем в случае полимеров ДМГД с добавками II. Это обусловлено, вероятно, участием C<sub>60</sub> в образовании узлов химической сетки. Полимеры ДМГД с добавками V являются практически безусадочными. Причиной этого является, вероятно, выравнивание скоростей полимеризации и химической усадки.

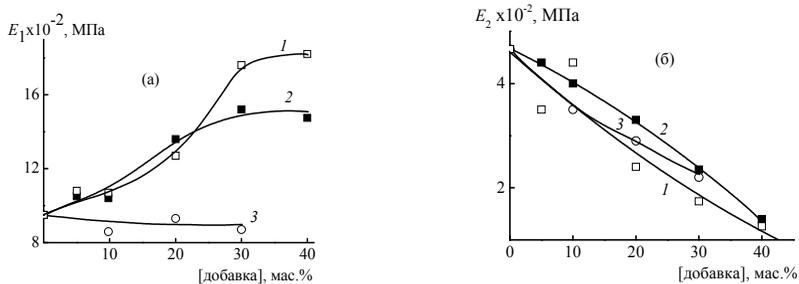


Рис. 3. Зависимости модуля упругости  $E_1$  (а) и  $E_2$  (б) от содержания в поли-ДМГД добавок II (1), IV (2), V (3). Конверсии C=C связей после отжига-дополимеризации, по данным ИК-спектроскопии: в поли-ДМГД с добавками II (мас.%) – 65.8 (0), 68.6 (10), 76.5 (20), 77.0 (30), 84.4% (40); в поли-ДМГД с добавками IV – 72.4 (10), 76.5 (20), 76.7 (30), 83.4% (40); в поли-ДМГД с добавками V – 63.3 (10), 63.7 (30), 66.9% (40)

Полимеры ДМГД с добавками I-V обладают иными релаксационными свойствами, чем исходный полимер. При температуре близкой к  $T_c$  разветвленных сополимеров размораживается сегментальная подвижность макромолекул, не участвующих в полимеризации, и наблюдается локальный  $\alpha$ -переход, ширина которого увеличивается с ростом содержания добавок в полимере. В стеклообразной матрице полимера инертные макромолекулы I-V образуют очаги с повышенной подвижностью.

Таким образом, включение C<sub>60</sub> в макромолекулы разветвленного сополимера за счет ковалентного связывания и неспецифических взаимодействий позволяет осуществить функционализацию полимерных сеток и значительно модифицировать их структуру и свойства.

УДК 541.64

## ПОЛУЧЕНИЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ С НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ АЗОФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ОЛИГОМЕРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ ГРУППАМИ<sup>1</sup>

Т.А. Вахонина, С.В. Шулындын, Н.В. Иванова

*Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, 420088, Казань, ул. Арбузова, 8, e-mail: [tvakhonina@iopc.knc.ru](mailto:tvakhonina@iopc.knc.ru)*

Фундаментальная проблема химии электрооптических полимерных материалов состоит в разработке принципов молекулярного дизайна сетчатых полимерных матриц, обеспечивающих долговременную стабильность квадратичного нелинейно-оптического (НЛО) отклика при повышенных температурах (не менее 1000 часов при 100°C). Общий подход к решению поставленной задачи заключается в синтезе модельных электрооптических сеток с различной топологической структурой и последующем экспериментальном исследовании их релаксационного поведения под действием электрических и тепловых возмущений.

Для получения модельных сеток нами разработаны методы синтеза реакционноспособных эпоксиаминных (**A**), метакрилатных (**B**) полимеров, а также полибисметакрилата (**A II-M**), содержащих 4-амино-4'-нитроазобензольную группу в качестве нелинейно-оптического хромофора в основной или боковой цепи макромолекулы (см. рис. 1).

При синтезе полимеров (**A**, **B**) традиционными методами возникают определенные трудности. В работе [1] показано, что при поликонденсации диглицидилового эфира бисфенола-А (ДГЭБА) с 4-амино-4'-нитроазобензолом (ДО-3) с невысоким выходом образуются олигомеры (**A I**) низкой ММ ( $n=3$ ), что обусловлено слабой основностью ДО-3. Поэтому был предложен двустадийный синтетический подход, основанный на формировании эпоксиаминного прекурсора (поликонденсация ДГЭБА с анилином) с последующим полимераналогичным сочетанием анилинсодержащих звеньев со стабильными диазониевыми солями. Данный подход имеет существенные преимущества перед реакцией полиприсоединения как по условиям синтеза и выходу целевого продукта, так и по свойствам образующихся азобензольных олигомеров (**A II**) и сетчатых полимеров на их основе.

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-01108-а).

Синтез бифункциональных реакционноспособных мономеров-хромофоров, содержащих азобензольную группу, и полимеров на их основе путем радикальной сополимеризации 4'-[N-метил-N-(3- метакрилоилокси-2-гидроксипропил)]-амино-4-нитроазобензола (МАЗ) с ММА (**Б I**) подробно описан в работе [2]. Существенным недостатком

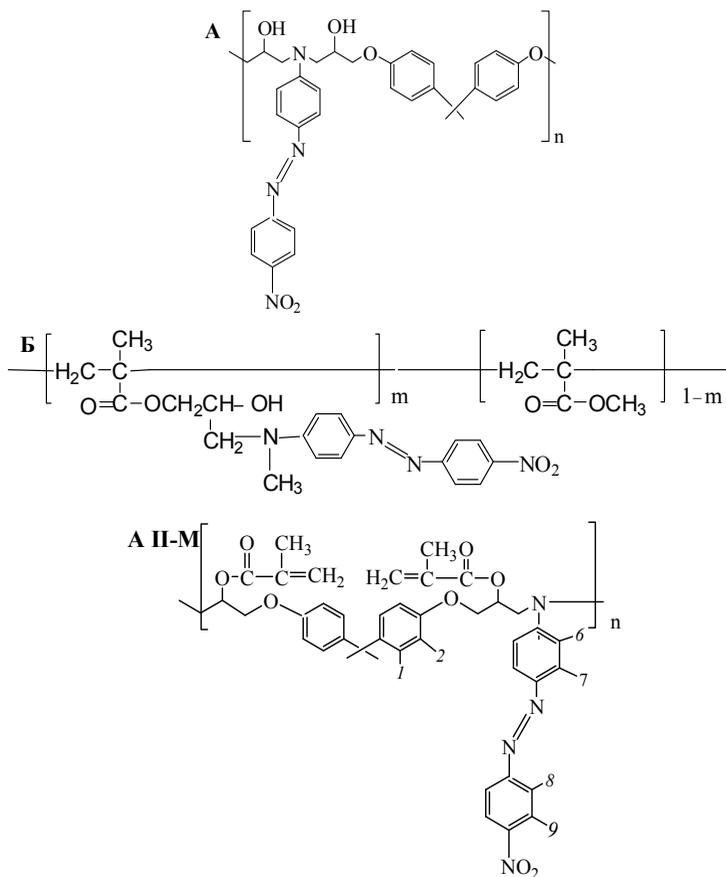


Рис. 1. Реакционноспособные полимеры: эпоксиаминный (А), метакрилатный (Б), метакрилоильный (А II-М)

предложенного метода синтеза мономеров является наличие двух одно временно протекающих реакций – азосочетания и переэтерификации, что приводит к образованию смеси продуктов синтеза и требует применения трудоемких методов выделения и очистки целевых продуктов –

колоночной хроматографии и перекристаллизации с использованием больших количеств органических растворителей. Кроме этого, при сополимеризации азохромофора с ММА происходит передача цепи на мономер, что не позволяет получить полимер с высокой ММ. В связи с этим, мы рассмотрели возможность получения тех же самых хромофорсодержащих сополимеров методом азофункционализации. На первом этапе получали сополимер N-метиланилино-гидроксипропилметакрилата с ММА (АМА), используемый в качестве азосоставляющей. На втором этапе синтеза проводили реакцию азосочетания полученного анилинсодержащего полимерного прекурсора в растворе ДМФА при комнатной температуре. В качестве диазосоставляющей использовали стабильную, хорошо растворимую в органических растворителях соль диазония – п-нитробензолдиазонийтетрафторборат. Процесс азофункционализации контролировали методами УФ- и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии. На рис. 2 представлены УФ-видимые спектры исходного форполимера – сополимера АМА с ММА и функционализированного сополимера.

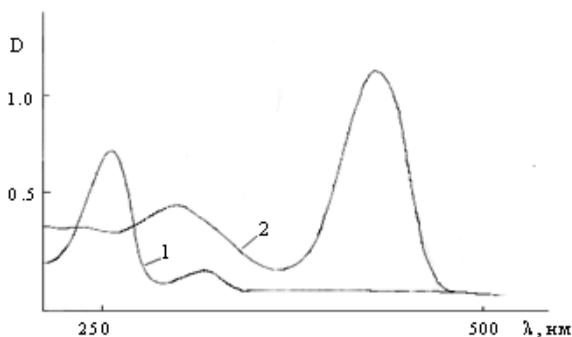


Рис. 2. УФ-спектр сополимера ММА, содержащего N-метиланилин: 1- до функционализации; 2- после азофункционализации

$\lambda_{\text{макс}}=470$  нм, которая совпадает с соответствующими значениями ранее полученного нами МАЗ и его сополимера с ММА и подтверждает аналогичное строение сополимера. Кроме того, эти данные указывают на достаточно высокую степень функционализации в условиях проведения процесса. По анализу на азот содержание функционализированного АМА в сополимере равно 45 мол.% и соответствует 96% функционализации. Кроме этого, данный метод позволяет получить гомополимер.

Некоторые физико-химические свойства полимеров, полученных различными способами, приведены в таблице. Полученные длинноцепные форполимеры обладают достаточно высокой тепло- и термостойко-

Из рисунка видно, что при функционализации происходит практически полное исчезновение полосы поглощения  $\pi\text{-}\pi^*$  перехода фенильных групп исходного полимера ( $\lambda_{\text{макс}}=255$  нм) и появляется интенсивная полоса поглощения хромофорной группы

стью, хорошими пленкообразующими свойствами и содержат в своем составе реакционноспособные гидроксильные группы, взаимодействующие с диизоцианатами с количественным выходом гель-фракции и образованием сетчатых полимеров в виде тонких прозрачных пленок с температурой стеклования до 150 °С.

Таблица

Физико-химические характеристики полимеров

Полимер	Выход, %	Содержание хромофора (мол.%)		$\lambda_{\text{макс}}$ , нм.	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$T_g$ , °С ДСК
		Анализ на N	ЯМР <sup>1</sup> H				
А-I	40	46	45	450	1.4	1.4	70; 104
А-II	85	48	48	480	11.4	2.1	130
Б-I	80	38	40	476	9.2	2.2	113
Б-II: 1	90	43	46	476	14.4	4.0	124
2	85	93		468	10.2	2.7	117

Однако использование диизоцианатов в качестве сшивающих реагентов сопряжено с некоторыми трудностями (образование ди- и тримеров, чувствительность к влаге воздуха), которые могут привести к ухудшению качества отвержденной пленки, в частности, к её помутнению. Поэтому далее мы разработали способ получения термоотверждающихся полимеров путем замены гидроксильных групп на метакрилоильные. Для введения метакрилоильной группы мы использовали метакрилоил хлорид [3].

Функционализацию эпоксиаминного полимера (А-II) проводили в растворе ТГФ в среде аргона в присутствии катализатора. Исследование структуры полученного полимера (А II-М) физико-химическими методами показало, что функционализация прошла количественно (рис. 3). На рис. 3 представлены фрагменты низкопольной области спектров ЯМР <sup>1</sup>H, где четко видно, что гидроксильные группы исходного полимера (а) в результате проведенной реакции превратились в метакрилоильные группы функционализированного полимера (б). В результате, с выходом 75% нами получен полибисметакрилат, содержащий активный нелинейно-оптический хромофор, способный к сшиванию за счет непредельных групп. Отверждение проводили в пленках при 160 °С в течение 10 ч. Скорость и глубину превращения контролировали методом ИК-спектроскопии (уменьшение полосы поглощения C=CH<sub>2</sub> при 1637 см<sup>-1</sup>). В результате отверждения получили сшитый полимер в виде тонких прозрачных пленок красного цвета. Экстрагирование пленок ТГФ в течение 6 часов не вызывает уменьшения их массы и появления

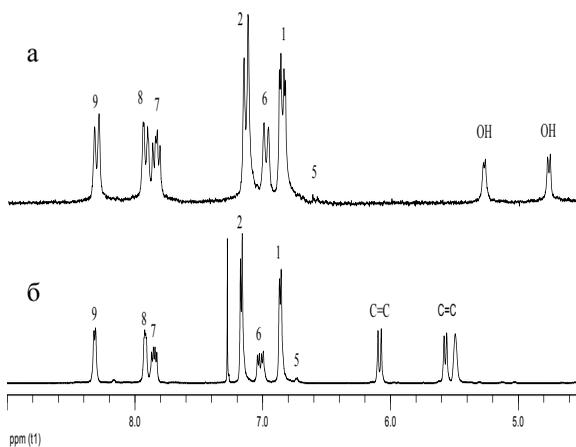


Рис. 3. Фрагменты низкопольной области спектров ЯМР  $^1\text{H}$  полимеров в хлороформе- $d_1$ : а – А II; б – А II – М

содержащих хромофорную группу, как в основной, так и в боковой цепи макромолекулы, позволяют существенно повысить как выход и молекулярную массу олигомеров, так и плотность (концентрацию) хромофора в их составе; сетчатые полимеры, полученные на их основе, могут быть использованы в качестве топологических моделей при исследовании стабильности нелинейно-оптических свойств.

#### Литература

1. Синтез и свойства эпоксиаминных олигомеров и форполимеров с нелинейно-оптическими азобензольными хромофорами / С.В. Шулындин, Т.А. Вахонина, Н.В. Иванова и др. // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2005. – Т.47, №8. – С.1438-1451.
2. Синтез, структура и свойства бифункциональных азобензольных мономеров и полимеров на их основе / С.В. Шулындин, Т.А. Вахонина Г.А. Эстрина и др. // Высокомолек. соед. Сер.А. – 2007. – Т.49, №7. – С.1181-1197.
3. Azobenzimidazole Compounds and Polymers for Nonlinear Optics / E.M. Cross, K.M. White, R.S. Moshrefzadeh et al. // Macromolecules – 1995. – V.28. – P.2526-2532.

окраски растворителя, что позволяет говорить о количественном выходе гелевой фракции.

Таким образом, разработанные методы азофункционализации анилинсодержащих олигомеров в органической среде в мягких условиях с образованием полимеров,

УДК 541.64:539.3

## **ВЛИЯНИЯ РЕЖИМА СИНТЕЗА РЕГУЛЯРНЫХ ГУСТОСЕТЧАТЫХ ЭПОКСИАМИННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ РАВНОВЕСНЫЕ ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА<sup>1</sup>**

Н.В. Улитин<sup>1)</sup>, Т.Р. Дебердеев<sup>1)</sup>, М.Б. Зуев<sup>2)</sup>, Р.Я. Дебердеев<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>*Казанский государственный технологический университет,  
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68, E-mail: [deberdeev@mail.ru](mailto:deberdeev@mail.ru)*

<sup>2)</sup>*Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КНЦ РАН,  
420088, г. Казань, ул. акад. Арбузова, 8*

Густосетчатые эпоксиаминные полимеры перспективны в качестве полимерных матриц для композиционных материалов широкого назначения. Однако обычные технические композиции, состоящие из смесей мономеров с неконтролируемым составом, плохо подходят для композиций ответственного применения. Поэтому актуальной задачей является разработка синтетических подходов, позволяющих направленно модифицировать топологическую структуру и физико-механические свойства эпоксиаминных матриц с помощью изменения состава исходных реагентов и температурно-временного режима реакции отверждения.

В работе предложен температурно-временной режим реакции и синтезирован ряд модельных систем с различной плотностью шивки на основе диглицидилового эфира бисфенола-А (ДГЭБА), отверждаемого смесями 1,6-диаминогексана (ГМДА) и 1-аминогексана (ГА). Оптимизация температурно-временного режима реакции приводит к образованию регулярных сеток, описание топологического уровня структуры которых можно провести идеализированными моделями в рамках теории графов с применением методов статистики.

Образование эпоксиаминных сеток представляет собой чрезвычайно сложную автокаталитическую реакцию, в ходе которой могут протекать два релаксационных процесса: переход из вязкого в вязкоупругое состояние (гелеобразование) и переход из вязкого и/или вязкоупругого в стеклообразное состояние (стеклование). Поэтому для достижения поставленной цели необходимо вести процесс отверждения таким образом, чтобы с одной стороны исключить автокаталитический разгон реакции на начальном этапе, а с другой предотвратить стеклование образующихся микрогелевых частиц вплоть до образования макрогеля, т.е.

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-01108а).

трехмерной молекулярной сетки, пронизывающей весь объем реакционной смеси.

В качестве исходной температуры отверждения выбрали комнатную 20 °С (обычная практика при выборе режима отверждения).

Анализ кинетических данных показал, что реакция имеет четко выраженный инкубационный период: впервые несколько часов содержание эпоксидных групп уменьшается лишь на 3 – 4 %, после чего реакция постепенно ускоряется и заканчивается через ~ 70 часов после начала процесса отверждения. Предельная конверсия эпоксидных групп при комнатной температуре (20 °С) для разных составов колеблется в пределах 60 – 75 %. Очевидно, что инкубационный период связан с накоплением гидроксильных групп, которые катализируют реакцию и отсутствуют в исходной системе.

Расчет точки гелеобразования в системах показал, что оно наступает при конверсии 50 – 62.5 %, т.е. после 6 – 8 часов отверждения при 20 °С. В этой точке происходит релаксационный переход системы из вязкого в вязкоупругое состояние. После возникновения трехмерной сетки она продолжает наращиваться за счет взаимодействия с золь-фракцией, однако реакция замедляется по мере нарастания диффузионных ограничений и, наконец, прекращается из-за застекловывания реакционной системы (~ 70 часов после начала процесса отверждения, наступает диффузионный предел реакции при температуре 20 °С).

Таким образом, предложено на первом этапе отверждения при 20 °С, для всех реакционных смесей, выдерживать образцы в течении 72 часов.

Методом ДСК было показано, что взаимодействие между эпоксидными циклами и аминогруппами наиболее интенсивно в интервале температур 48 – 55 °С, поэтому естественно выбирать температуру второй стадии исходя из этого интервала. Для более точной настройки режима отверждения реакционных систем на второй ступени использовался термомеханический метод с импульсным нагружением. Этот метод позволяет оптимизировать как температуру, так и время отверждения системы. На рис. 1 в качестве примера приведены термомеханические кривые для композиции состава  $n$  (ДГЭБА) :  $n$  (ДА) = 2 : 1.

Как видно из рис. 1 (а), с увеличением температуры ослабляются межмолекулярные взаимодействия и снимаются диффузионные ограничения, в результате чего протекание поликонденсации становится существенно заметнее, об этом свидетельствует нарастание амплитуды откликов на механическое воздействие в начале и уменьшение амплитуды после прохождения характерного максимума. Выбор максимальной точки на кривой нагружения (верхняя огибающая) в качестве температуры

отверждения (рис. 1(а)), используемой на второй стадии, вполне оправдан: таким образом достигается стандартизация от состава к составу, что позволяет исключить вариации в структуре в ту или иную сторону.

Таким образом, для всех составов на второй стадии отверждения была выбрана температура 50 °С, обусловленная точкой максимума амплитуды на термомеханических кривых.

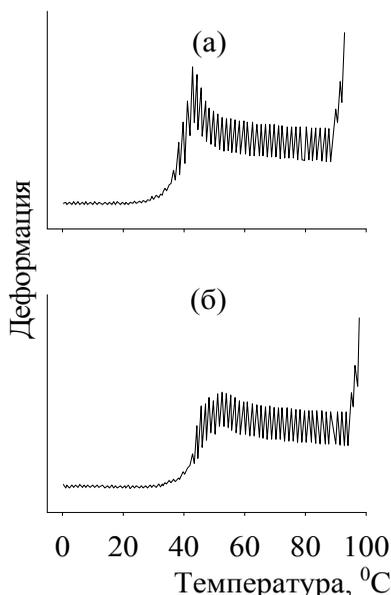


Рис.1. Термомеханические кривые, полученные по методу импульсного нагружения ((а) после 72 часов отверждения при 20 °С; (б) после отверждения по ступенчатому режиму: 20 °С – 72 часа, 50 °С – 72 часа) для композиции состава n (ДГЭБА) : n (ДА) = 2 : 1 для всех пяти композиций выглядит следующим образом: 20 °С – 72 часа; 50 °С – 72 часа; 80 °С – 72 часа; 120 °С – 72 часа. Таким ступенчатым повышением температуры реакция отверждения доводится до предельной конверсии функциональных групп.

Регулярность структуры сетки эпоксиаминных образцов, полученных в результате разработанного температурно-временного режима, была проверена на основе корреляций расчетных и экспериментальных значений температуры стеклования для всех композиций (рис. 2). Показано, что отступление от предложенного режима отверждения ведет к

При сопоставлении термомеханических кривых образцов после 72 часов отверждения при 20 °С (рис.1(а)) и образцов, отвержденных по ступенчатому режиму: 20 °С – 72 часа, 50 °С – 72 часа (рис. 1 (б)), наблюдается резкое уменьшение амплитуды деформации во втором случае, т.е. в ходе химической реакции образуются химические узлы, с увеличением числа которых уменьшается деформируемость, и в силу диффузионных затруднений химические процессы прекращаются. Понятно, что 72 часов отверждения при 50 °С вполне хватает для проведения реакции на второй стадии.

Температурно-временные условия двух последующих стадий были выбраны на основании ожидаемых температур стеклования, рассчитанных исходя из расчетов по методу инкрементов.

Таким образом, разработанный оптимальный режим отверждения

расщеплению  $\alpha$ -процесса, что свидетельствует о неоднородности полученного образца.

Кроме того, известно, что для регулярных сетчатых структур равновесные сдвиговая податливость и пьезооптическая восприимчивость обратно пропорциональны абсолютной температуре, поэтому данные представленные на рис. 3, являются подтверждением регулярности топологической структуры полученных густых эпоксиаминных сеток.

Таким образом, в работе предложен температурно-временной режим отверждения, позволяющий получить модельные эпоксиаминные системы с контролируемой плотностью сшивки и топологической структурой обладающей минимальным количеством дефектов.

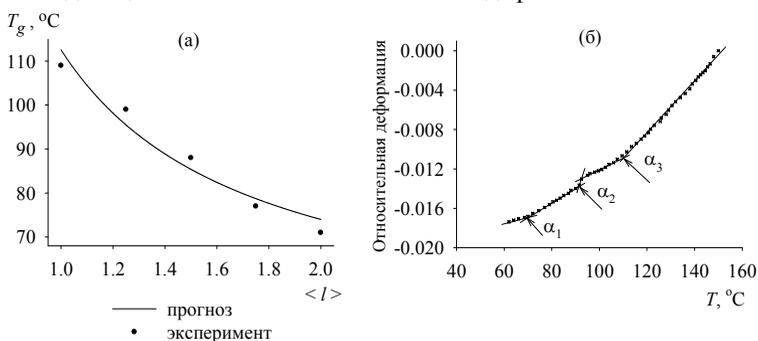


Рис. 2. Зависимость температуры структурного стеклования от среднечисловой степени полимеризации межузловой эпоксиаминной цепи (а); снятая в режиме охлаждения дилатометрическая кривая для композиции состава  $x = 0$ , отвержденной по режиму 20 °С-72 часа, 50 °С-72 часа, 120 °С-72 часа (б)

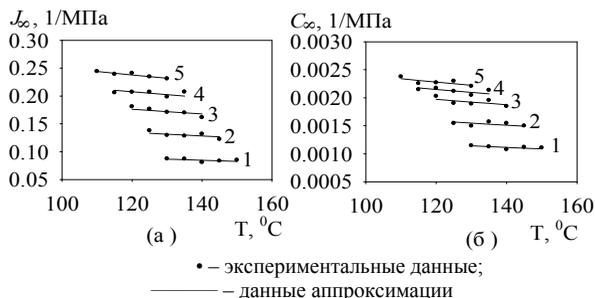


Рис. 3. Зависимости равновесных податливости  $J_\infty$  (а) и пьезооптической восприимчивости  $C_\infty$  (б) от температуры (цифрами соответствуют номерам образцов (табл.2))

Получение таких модельных систем является необходимыми условием для проверки адекватности математических описаний.

УДК 541.64: 547.1'28

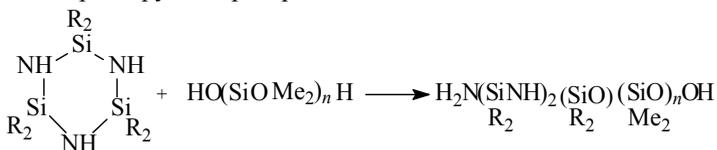
**СЕТЧАТЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ  
СПИРО- И КАРДОЦИКЛОСИЛАЗОКСАНОВ  
И  $\alpha, \omega$ -ДИГИДРОКСИОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ**

А.Б. Зачернюк, Б.А. Зачернюк, В.Б. Исаев, А.М. Музафаров

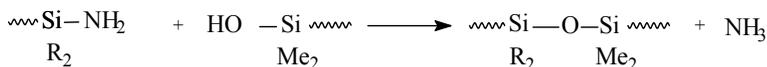
Учреждение Российской академии наук «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН»,  
e-mail [a\\_zacher@mail.ru](mailto:a_zacher@mail.ru)

Полимерные сетчатые матрицы используются для получения органо-неорганических гибридных материалов формированием в них неорганических наночастиц *in situ*. Известно получение высокоэластичных материалов с повышенными физико-механическими показателями осаждением частиц кремнезема в шитых поли-диметилсилоксановых матрицах с помощью золь-гель технологии [1]. Процесс основан на введении в матрицу алкоксидов кремния, бора, титана. Катализатором гидролитической поликонденсации служат основания – аммиак и амины, в которых экспонируются набухшие матрицы. Представляет интерес получение матриц, содержащих наряду с силоксановыми также и силазановые звенья. Последние, гидролизуясь под действием влаги воздуха, выделяют аммиак, катализирующий гидролиз и конденсацию алкоксида. При этом происходит химическое связывание атомов кремния частиц кремнезема и сетки полисилоксана. Одной из возможностей получения модифицированных таким образом матриц является проведение конденсации кремнийорганических диолов с полифункциональными кремний-органическими циклами, молекулы которых включают оба вида указанных звеньев. К таким соединениям относятся спиро- и кардоцикლოსилазоксаны – соединения, молекулы которых состоят из спиросвязанных силоксановых и силазановых циклов.

Органоцикლოსилазаны с гидроксилсодержащими олигодиметилсилоксанами реагируют с раскрытием цикла:

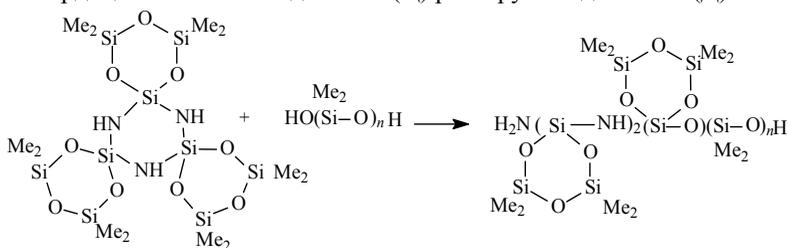


Образующиеся интермедиаты вступают в реакцию гетерофункциональной поликонденсации с выделением аммиака:

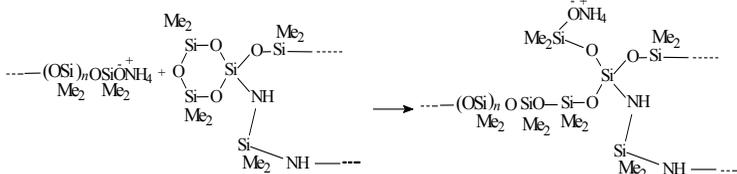


По мере истощения NH<sub>2</sub>-групп в реакцию вступают NH-группы, входящие в линейную цепь и, в зависимости от начального соотношения amino- и гидроксильных групп, образуются либо полисилоксаны, либо полисилазаоксаны.

Кардоциклические соединения (Ц) реагируют с диолами (Д):



с дальнейшей гетерофункциональной конденсацией, на заключительной стадии которой происходит ассоциация выделяющегося аммиака с силанольными группами, расположенными на концах полимерных цепей. При этом гидроксильная группа у атома кремния при взаимодействии с аммиаком образует нуклеофильные частицы [2]. Последние способны выступать в роли инициаторов анионной полимеризации и, взаимодействуя с силоксановыми связями циклических фрагментов, образовывать поперечные шовки:



Нами рассматривалось взаимодействие ряда полициклических соединений (Ц): метил- и винилсодержащих спиробикаклических силазаоксанов типа  $D_2QD_2$  (**1**, **2**), кардоциклоксилазаоксанов типа  $(D_2Q)_2D$  (**3**, **4**),  $(D_2Q)_3$  (**5**),  $(D_2Q)_2D_2$  (**6**, **7**),  $(D_2Q)_3D$  (**8**, **9**),  $(D_2Q)_4$  (**10**) с  $\alpha,\omega$ -дигидроксиолигодиметилсилоксанами молекулярной массы 1300 (Д-1300) и 15000 (Д-15000). Для сравнения проводили также конденсацию Д-15000 с моноциклическими силазанами  $D_3$ .

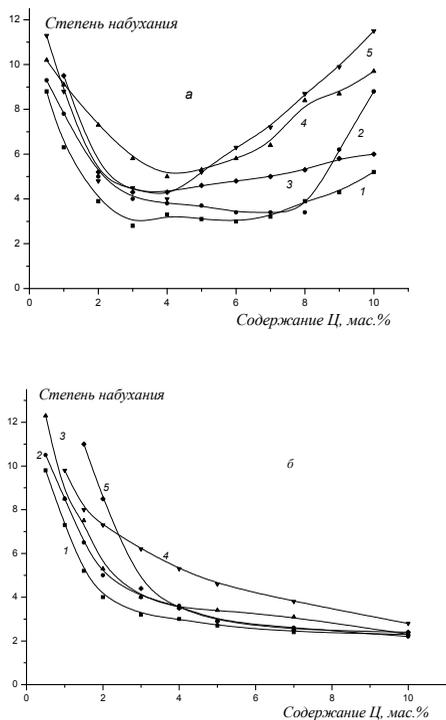


Рис. 1. Зависимость степени набухания сетчатых продуктов конденсации спиро- и кардоциклоксилазоксанов Ц (1 – 6; 2 – 10; 3 – 1; 4 – 5; 5 – 3) с Д-15000 от концентрации Ц по достижении постоянного выхода гель-фракции (а); после дополнительной обработки при 190–200 °С в течение 20 ч (б)

С увеличением концентрации Ц резко нарастает вязкость и увеличивается скорость гелеобразования. Были рассмотрены зависимости плотности получаемых сеток от этого параметра. Измеряли степень набухания сетчатых полимеров в процессе термической полимеризации сразу после достижения постоянного содержания гель-фракции в образце, а затем проводили дополнительную термообработку образцов при 200 °С в течение 20 ч.

Во втором случае было показано, что в области низких концентраций Ц плотность сшивки растет с увеличением их концентрации, но при соотношении Ц/Д выше эквимолекулярного степень набухания первоначально образующегося сетчатого полимера имеет тенденцию повышаться с ростом концентрации Ц (рис. 1 а). Во втором случае последующая дополнительная термообработка сетчатых полимеров приводит к уплотнению их структуры, которое определяется исходным соотношением Ц/Д и природой Ц (число циклотрисилоксановых фрагментов в молекуле) (рис. 1 б). Для Ц, содержащих винильные группы (2, 4, 7, 9), плотность сетки высока и при различных Ц/Д  $\geq 1$  соответствует эквимолекулярному соотношению.

Исследование равновесного набухания и расчет среднечисловой молекулярной массы участков цепей между узлами сетки по методу Фло-

ри–Ренера продемонстрировали влияние строения Ц на структурные параметры образующихся сетчатых полимеров. Из таблицы видно, что увеличение числа циклотрисилоксановых фрагментов ( $D_2Q$ ) в молекуле Ц приводит к уменьшению равновесной степени набухания полимера, а, следовательно – к увеличению числа шивок. Однако  $M_c$  превосходит молекулярную массу исходного Д, что согласуется с фактом сохранения в молекуле полимера необходимого числа силановых группировок.

Таблица

**Структурные параметры сеток, полученных взаимодействием спиро- и кардосилазоксанов Ц с Д-1300 ( $M = 1300$ ) (молярное соотношение Ц/Д = 1:1)**

Ц	Число ветвлений на одну молекулу Ц	Степень набухания	$M_c$
<b>1</b> $D_2QD_2$	2	2,5	7100
<b>2</b> $D_2QD_2$	4	2,4	7200
<b>3</b> $(D_2Q)_2D$	4	2,0	4450
<b>4</b> $(D_2Q)_2D$	5	1,7	3300
<b>5</b> $(D_2Q)_3$	6	1,4	2200
<b>6</b> $(D_2Q)_2D_2$	4	1,8	3550
<b>7</b> $(D_2Q)_2D_2$	6	1,8	3550
<b>10</b> $(D_2Q)_4$	8	1,4	2200

## Литература

1. Wen, Jianye. Organic/inorganic hybrid network materials by the sol–gel approach / J. Wen, G.L. Wilkes // Chem. Mater. – 1996. – № 8. – P 1667–1681.
2. Копылов, В.М. Полимеризация органоциклоксанов нуклео-фильными реагентами различной природы. /В.М. Копылов // Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение: тезисы докл. – М.: [б. и.], 2005. – П9.

УДК 541.64:544.169:544.23.022

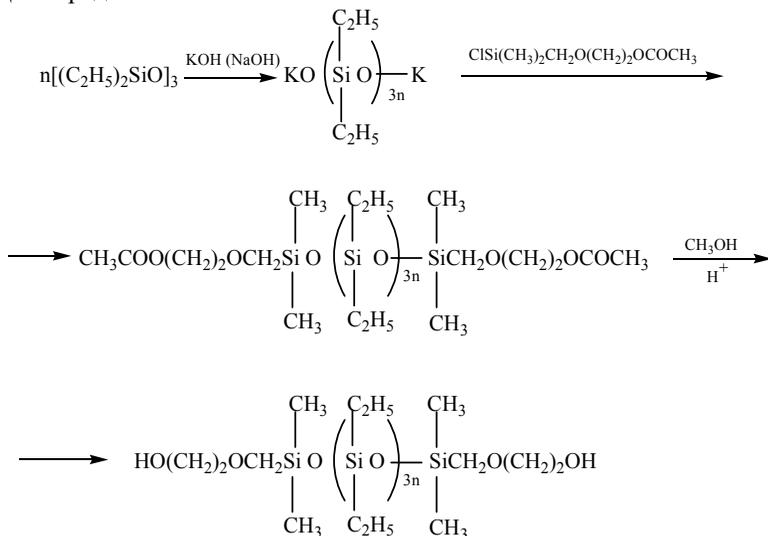
## ОЛИГОДИЭТИЛСИЛОКСАНДИОЛЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА<sup>1</sup>

Л.В. Филимонова, Л.И. Макарова, М.И. Бузин, Г.Г. Никифорова,  
Т.В. Стрелкова, В.Д. Мякушев\*, Н.В. Демченко\*, Б.Г. Завин,  
В.С. Папков

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
e-mail: [lufilia@inbox.ru](mailto:lufilia@inbox.ru)

\*Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова РАН

Полидиэтилсилоксаны обладают рядом таких уникальных свойств, как самая низкая среди линейных силоксанов температура стеклования и способность образовывать термотропную мезофазу. В этой связи представляет несомненный интерес получение разнообразных блок-сополимеров, содержащих диэтилсилоксановые блоки. Настоящая работа посвящена синтезу карбофункциональных олигодиэтилсилоксандиолов (ОДЭС), которые могут быть использованы для получения таких блок-сополимеров. Схематично последовательные стадии синтеза ОДЭС представлены ниже:



<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №08-03-00746).

Ранее нами был осуществлен синтез ОДЭС взаимодействием гексаэтилциклотрисилоксана ( $\text{Э}_3$ ) с бис (в – окситоксиметил)- тетраметилдисулфидом в присутствии катионного инициатора [1]. Полученные таким образом олигомеры содержали заметное количество циклических продуктов и других примесей. Целью настоящей работы являлась оптимизация синтеза олигодиолов. Для снижения выхода побочных продуктов была использована методика получения олигомерной дикалиевой соли [2], которая на второй стадии реагировала с триорганохлорсиланом.

Олигомерную дикалиевую соль получали полимеризацией гексаэтилциклотрисилоксана ( $\text{Э}_3$ ) в присутствии едкого кали. Гексаэтилциклотрисилоксан получали гидролизом диэтилдихлорсилана [3] с последующей вакуумной перегонкой ( $P_{\text{ост}} = 1 - 1,5$  мм рт. ст.), собирали фракцию при  $T = 83 - 85$  °С, ( $n_D = 1.4308$ ). Триорганохлорсилан получали взаимодействием 2,2-диметил-1,4-диокса-2-силациклогексана с хлористым ацетилом [4].

Синтез олигомеров проводили следующим образом. К раствору триорганохлорсилана в толуоле приливали раствор олигомерной дикалиевой соли в толуоле. Общая концентрация исходных реагентов в растворе составляла 50 % (вес.). В ходе перемешивания происходил самопроизвольный разогрев реакционной массы. Раствор продолжали перемешивать до достижения температуры 20 °С, фильтровали, фильтрат упаривали на роторном испарителе при  $t = 20$  ч 75 °С. Синтезированные ацетоксипроизводные исследовали методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$ , а также ГПХ. Интенсивности пиков в спектре  $^1\text{H}$  позволили оценить соотношение диметилсилоксановых (ДМС) ( $d = 0.0$  ppm), диэтилсилоксановых фрагментов (ДЭС) ( $d = 0.5$  и  $d = 0.9$  ppm) и ацетокси – групп (АЦ) ( $d = 1.0$  ppm), для образца 1 оно составило 1 : 9.2 : 1.1 соответственно (теория 1.0 : 9.0 : 1.0) (табл. 1).

Таблица 1

Некоторые характеристики ацетоксипроизводных

№№ п/п	n по $^1\text{H}$	$n_D$	Соотношение ДМС : ДЭС : АЦ	Э-4, %	Состав, %		
					$C_H/C_B$	$H_H/H_B$	$Si_H/Si_B$
1	9	1.4356	1.0: 9.2: 1.1 (теория: 1: 9: 1)	63	46.96/46.68	9.37/9.40	24.03/24.0
2	22	1.4396	1.0: 22.3: 1.0 (теория: 1: 21: 1)	46	–	–	–
3	23	1.4446	1.0: 23.2: 0.9 (теория: 1: 21: 1)	2	–	–	–

На рис. 1а представлена гель-хроматограмма ацетоксипроизводного 1 (табл. 1) из которой видно, что продукт имеет бимодальное молекулярно-массовое распределение.

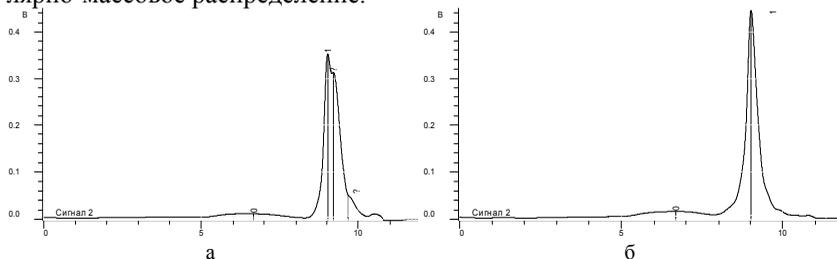


Рис. 1. Гель-хроматограмма ацетоксипроизводного (а) и олигодиола (б) (n = 9)

Анализ спектра ЯМР  $^{29}\text{Si}$  показал, что в продукте 1 наряду с линейными олигомерами (36 %) сигналы  $\delta = -23.13$  ppm и  $\delta = -22.02$  ppm присутствует октаэтилциклотетрасилоксан (Э – 4) (64 %) сигнал  $\delta = -20.49$  ppm (рис. 1). Сигнал  $\delta = 3.05$  ppm соответствует  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ .

Замещение ацетокси-групп на гидроксильные проводил посредством многократного метанолиза продукта. В качестве катализатора использовали ионообменную смолу КУ–23, взятую в количестве 0.4 вес. %. Реакцию проводили при  $t = 80$  ч  $100$  °С в избытке метанола с непрерывной отгонкой азеотропа образовавшегося метилацетата и метанола. За ходом реакции следили методами ИК-спектроскопии (по интенсивности полосы поглощения карбонильных групп при  $1750$  см $^{-1}$ ), ЯМР  $^1\text{H}$  (по сигналу протонов ацетокси-групп) и ГЖХ. Среднечисловую молекулярную массу определяли титрованием гидроксильных групп по Верлею. Некоторые характеристики полученных олигомеров представлены в табл. 2.

Таблица 2

Некоторые характеристики олигосилоксандиолов

№№ п/п	n по $^1\text{H}$	n по % –OH	$n_D$	Состав, %			Э–4, %
				$\text{C}_H/\text{C}_B$	$\text{H}_H/\text{H}_B$	$\text{Si}_H/\text{Si}_B$	
1	4	3	1.4440	45,22/44,94	9,83/9,59	23,53/23,98	16
2	9	9	1.4373	46,14/45,95	9,81/9,73	25,52/25,69	51

Согласно данным ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , во всех синтезированных ОДЭС отсутствует гексаэтилциклотрисилоксан Э–3, а также силанолы, которые присутствуют в олигодиолах, полученных через катионную полимеризацию по методу [1]. На рис. 2 приведен спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  олигодиола 2 (табл. 2).

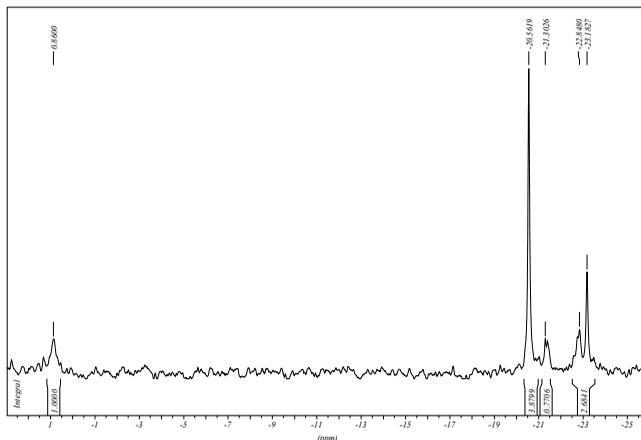


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  олигосилоксандиола 2 табл. 2 ( $n = 9$ )

Таким образом, нами разработан метод синтеза карбофункциональных олигодиетилсилоксандиолов на основе дикалиевых солей олигодиетилсилоксандиолов. Синтезированные карбофункциональные олигодиетилсилоксандиолы, исследованы методами  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , ГПХ. Проведение реакции по предложенной схеме позволяет достичь полной конверсии Э-3. Установлено, что в процессе получения олигомерных дикалиевых солей происходит перегруппировка силоксановых цепей с образованием Э-4, приводящая к снижению выхода целевого продукта. Однако в случае короткого диэтилсилоксанового блока ( $n=4$ ) достигается высокий выход олигодиетилсилоксандиола (84 вес.%).

#### Литература

1. Новые диэтилсилоксановые олигомеры: синтез и свойства. / Л.В. Филимонова, Л.И. Макарова, М.И. Бузин и др. // Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей. - Вып. XV. - Йошкар-Ола: МарГТУ, 2008. - Т. 1. - С. 176 – 179.
2. Анионная полимеризация диэтилциклосилоксанов: образование линейных олигодиетилсилоксанов и их фазовые переходы. / Б.Г. Завин, А.Ю. Рабкина, Л.И. Кутейникова и др. // Высокомолек. соед. А. - 1995. - Т. 37, № 3. - С. 507 – 514.
3. Андрианов, К.А. Кремнийорганические соединения. / К.А. Андрианов. - М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1955. - С. 345.
4. Жданов, А.А. Реакция 1,4-диокси-2-силациклоксанов с хлористым ацетилом. / А.А. Жданов, Л.И. Макарова, Н.В. Сергиенко // Изв.АН, Сер. хим. -1998. - № 12. - С. 2527 – 2529.

УДК (678.744.32-139.433):678.5.048

**СУСПЕНЗИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
БУТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ  
В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРГАТОРОВ  
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

А.А. Холодова, Е.С. Ключин

*ФГУП «НИИ полимеров им. акад. В.А.Каргина с опытным заводом»,  
г.Дзержинск Нижегородской обл., niip.kis.ru*

Суспензионный способ полимеризации, характеризующийся высокой технологичностью и пожаробезопасностью, а также удобной товарной формой получаемого полимера, широко используется для синтеза поливинилхлорида, полистирола и акриловых (со)полимеров [1-2]. Важную роль при проведении суспензионной полимеризации играет выбор полимерного диспергатора, обеспечивающего устойчивость исходной эмульсии мономеров в воде и образующихся полимер-мономерных частиц. Особенно остро проблема стабилизации встает при получении акриловых (со)полимеров, таких как сополимеры на основе БМА, имеющих температуру стеклования 20-60 °С, в связи с опасностью агломерации частиц во время синтеза, осуществляемого, обычно, при 70-90 °С.

Полимерные диспергаторы оказывают влияние на побочный процесс образования эмульсионных частиц [3-7], часто сопровождающий суспензионную полимеризацию и приводящий к значительным трудностям при выделении полимера и ухудшению его свойств, например, растворимости, а также внешнего вида сформированных из него пленок.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния природы полимерного диспергатора на стабилизацию частиц при суспензионной сополимеризации бутилметакрилата (БМА) и метакриловой кислоты (МАК) и исследовании образования эмульсионного полимера в их присутствии.

**Экспериментальная часть**

Суспензионную сополимеризацию проводили в стеклянном реакторе, снабженном импеллерной мешалкой, обратным холодильником и термометром. В реактор загружали рассчитанные количества воды с растворенным в ней диспергатором и при 40 °С вводили мономерную смесь с инициатором. Водный модуль составлял - 1:3 при соотношении БМА:МАК, равном 95,5:4,5 (масс.ч.), концентрация инициатора - пере-

киси бензоила (ПБ)- 1,6% от суммарной массы мономеров. Содержимое реактора нагревали до 80<sup>0</sup>С в течение 30-40 мин. Через 60-70 мин наблюдали самопроизвольный подъем температуры на 2-8<sup>0</sup>С за счет экзотермической реакции. После завершения экзотермии и снижения температуры до 80<sup>0</sup>С реакционную массу выдерживали 3 ч при 80<sup>0</sup>С и захлаживали до 30<sup>0</sup>С. Сополимер выделяли фильтрацией через капрон с диаметром ячеек 0,34 мкм, промывали дистиллированной водой, сушили при 40<sup>0</sup>С до содержания влаги менее 0,2%. Высушенный полимер просеивали через сито с диаметром ячеек 800 мкм.

В работе использовали мономеры: БМА (фирма Degussa, Германия), МАК (ТУ 2431-027-55856863-2003), диспергаторы: сополимер акрилонитрила с акриламидом и натриевой солью акриловой кислоты (гипан) (ТУ 6-01-166-89), сополимер 2-акриламидо-2- метилпропансульфоокислоты (АМПСК марка 2404, фирма Lubrizol, США) с метилметакрилатом (ММА), получаемый по методике, указанной в работе [9] и поливиниловый спирт (марка 16/1, ГОСТ 10779-78), инициатор ПБ (ТУ 2417-32-524701-75) без дополнительной очистки и дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72).

Кинетику полимеризации изучали по содержанию основного вещества (ГОСТ 17537-72) в пробах суспензии, отобранных в процессе синтеза, и калориметрическим способом [10].

Растворимость образцов сополимеров оценивали по внешнему виду пленки, полученной из них в растворителе 648. Приготовленный раствор наносили на чистую стеклянную пластину размером 90×120 мм и ставили на 15 мин в эксикатор под углом 45<sup>0</sup> при температуре (20±2)<sup>0</sup>С. Затем пластину осматривали под микроскопом, подсчитывали на всей ее площади (10,8 см<sup>2</sup>) количество крупных включений (50-200 мкм) и отмечали наличие сыпи (частиц размером менее 50 мкм).

Для определения содержания полимера в маточнике его навеску высушивали при температуре 100<sup>0</sup>С до постоянного веса.

Солюбилизацию мономеров в водных растворах полимерных ПАВ исследовали рефрактометрическим методом. [11]

Стабилизирующую способность диспергаторов оценивали по величине общей поверхности 100 г полимерных частиц [12]

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана кинетика сополимеризации бутилметакрилата и метакриловой кислоты. Реакция полимеризации характеризуется высокой начальной скоростью. Через 30-40 мин, когда температура реакци-

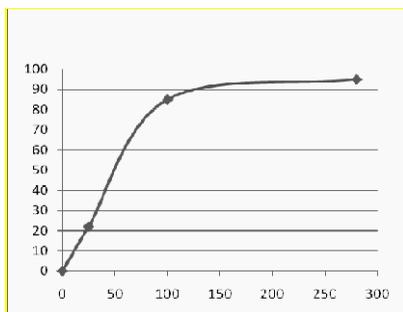


Рис. 1. Конверсия мономеров при сополимеризации БМА и МАК.  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{ПБ}]=1.66\%$  масс.,  $[\text{Гипан}]=0,2\%$  масс

онной массы достигает  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , конверсия составляет  $\sim 20\%$ . Далее скорость полимеризации возрастает из-за выделения тепла реакции, и через 2-3 часа достигается конверсия 95-98%.

В табл. 1 приведена растворимость сополимера БМА-МАК, выделенного из маточника, а также полимера, прошедшего разную степень промывки.

Таблица 1

**Растворимость сополимера БМА-МАК разной степени отмытки и выделенного из маточника ([сополимер]:[вода] на одну промывку 1:2 (масс.ч.))**

№ образца	Способ выделения сополимера	Растворимость	
		Наличие крупных включений*	Наличие сыви**
1	До промывки	25	Мелкая и средняя, частая
2	Сополимер, выделенный из маточника	Более 50	Крупная частая
3	Промытый дважды	10	Мелкая, частая
4	Четырехкратно промытый	5	Мелкая, редкая

Видно, что сополимер, выделенный из маточника, хуже растворяется в растворителе 648, в том числе и в сравнении с непромытым полимером. По мере отмытки растворимость улучшается. При двукратной промывке количество крупных включений снижается с 25 до 10, а при четырехкратной - до 5.

Причиной неполной растворимости сополимера БМА-МАК в растворителе 648, по всей видимости, являются остатки водорастворимого полимерного диспергатора - гипана, адсорбированного на поверхности частиц, а также примеси эмульсионного полимера, имеющего более высокую молекулярную массу и загрязненного полимерным ПАВ, не растворимым в органическом растворителе. Эмульсионный процесс протекает в макроклабках диспергатора за счет соллобилизации в них мономера и поступающего из водной фазы инициатора. Известно [3-7], что повышение концентрации диспергатора обеспечивает лучшую стабилизацию полимеризующейся системы, но при этом приводит к увеличению образования эмульсионного полимера.

Стабилизация частиц при суспензионной полимеризации определяется структурно-механическим и электростатическим факторами и за-

висит от дифильности и конформационного состояния его макромолекул, а также наличия заряда. В качестве диспергаторов при суспензионной полимеризации винилхлорида, стирола и акриловых мономеров широко используются метилцеллюлоза, поливиниловый спирт, сополимер акрилаида, акрилата натрия и акрилонитрила (гипан), сополимер малеинового ангидрида со стиролом (стиромаль), полиакрилат натрия и др. Нами наряду с амидсодержащим полимерным диспергатором – гипаном, были испытаны сульфоамидсодержащий сополимер 2-акриламида-2-метилпропансульфонокислоты (АМПСК) с метилметакрилатом (ММА) - ионогенный диспергатор, являющийся сильным электролитом, и поливиниловый спирт, содержащий 1% винилацетатных групп, марки 16/1- неионогенный диспергатор.

На рис. 2 показано изменение поверхностного натяжения от концентрации водных растворов исследуемых диспергаторов.

Видно, что гипан характеризуется наименьшей поверхностной активностью.

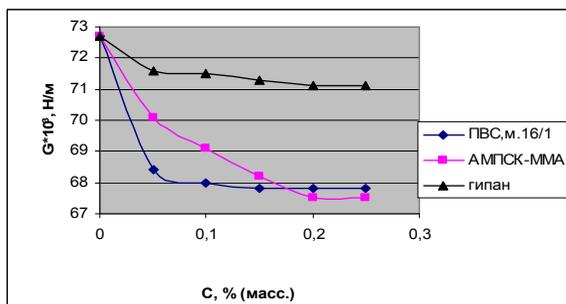


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов диспергаторов от их концентрации

При увеличении его концентрации до 0,25% (масс.) поверхностное натяжение воды снижается с  $73,0 \cdot 10^3$  до  $71,1 \cdot 10^3$  Н/м.

Сополимер АМПСК-ММА и ПВС проявляют более выраженные поверхностные свойства и снижают поверхностное натяжение воды до  $67,8 \cdot 10^3$  Н/м, причем в присутствии ПВС наблюдается более резкое снижение поверхностного натяжения.

Таблица 2

**Влияние природы диспергатора на общую поверхность полимерных частиц сополимера БМА-МАК ([Д]=0,15%(масс.), [М]:[вода]=1:3 (масс.); n=500об/мин)**

№ п/п	Название диспергатора	Общая поверхность 100 г полимерных частиц, S, см <sup>2</sup>
1.	Гипан	102
2.	Поливиниловый спирт	94
3.	АМПСК-ММА	131

Проведенная оценка общей поверхности полимерных частиц, полученных в присутствии рассматриваемых диспергаторов показала, что

наилучшими стабилизирующими свойствами обладает сополимер АМПСК-ММА, приводящий к получению частиц общей поверхностью 131 мкм. При использовании ПВС и гипана стабилизирующая способность близка - общая поверхность частиц сополимера составляет 94 и 102 см<sup>2</sup> соответственно. Высокая стабилизирующая способность сополимера АМПСК-ММА может быть связана с большей структурообразующей способностью, обеспечивающей образование прочных вязкоупругих защитных слоев, в отличие от гипана и ПВС.

В присутствии сополимера АМПСК-ММА концентрация диспергатора может быть снижена до 0,006% без угрозы образования агломерата. Также следует отметить меньший размер частиц при использовании АМПСК-ММА по сравнению с ПВС. При концентрации ПВС 0,03% образуются частицы размером более 1000 мкм, такой размер достигается при концентрации АМПСК-ММА в 8 раз меньше, что также свидетельствует о его более высоких стабилизирующих свойствах.

В табл. 3 представлены результаты по влиянию природы диспергатора на свойства сополимера БМА с МАК, а именно содержание эмульсионного полимера и растворимость в растворителе Р-648.

С уменьшением концентрации всех диспергаторов содержание эмульсионного полимера снижается. При использовании гипана в количестве 0,05% происходит агломерация частиц, а при концентрациях сополимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфо-кислоты с метилметакрилатом и поливинилового спирта 0,05% и ниже концентрация эмульсионного полимера менее 0,05% (масс.).

Меняется и растворимость сополимера. При концентрациях АМПСК-ММА 0,05% и ниже и ПВС 0,1-0,03% (масс.) на пленках сополимера БМА-МАК замечена только мелкая редкая сыпь.

Таблица 3

**Влияние природы диспергатора на свойства сополимера БМА-МАК**

№ п/п	Способ выделения	Кол-во, % от ΣМ	Содержание эмульсионного полимера в маточнике, %	Растворимость	
				Наличие крупных включений	Наличие сыпи
1.	Гипан	0,2	0,12	15-20	Среднего размера (30-50 мкм), частая
2.	Гипан	0,1	0,10	10-20	Среднего размера (30-50 мкм), частая
3.	Гипан	0,05	агломерация	-	-
4.	АМПСК-ММА	0,8	2,4	более 20	Крупного размера (более 50 мкм), частая
5.	АМПСК-ММА	0,1	0,17	5-10	Среднего размера (30-50 мкм), частая
6.	АМПСК-ММА	0,05	<0,05	16-20	Среднего размера (30-50 мкм), частая

7.	АМПСК-ММА	0,03	<0.05	6-10	Мелкая (менее 50 мкм), редкая
9.	АМПСК-ММА	0,006	<0.05	20-30	Мелкая (менее 50 мкм), редкая
10.	ПВС	0,1	<0.05	20-30	Мелкая(менее 50 мкм) , редкая
11.	ПВС	0.05	<0.05	4-10	Мелкая (менее 50 мкм) , редкая
12.	ПВС	0.03	<0.05	4-10	Мелкая (менее 50 мкм), редкая

В табл. 4 приведены результаты изучения солюбилизации БМА и МАК в водных растворах диспергаторов.

Таблица 4

**Солюбилизация БМА и МАК в полимерных диспергаторах (T=50<sup>0</sup>C, [Диспергатор]=1,0% (масс.))**

№ п/п	Диспергатор	Мономер	Солюбилизация, % (об.)
1.	АМПСК-ММА	БМА:МАК	2,8
2.	АМПСК-ММА	БМА	1,0
3.	ПВС	БМА:МАК	1,5
4.	ПВС	БМА	0,9
5.	Гипан	БМА:МАК	1,5
6.	Гипан	БМА	0,4

Наибольшую солюбилизирующую способность проявляет сополимер АМПСК-ММА, при его концентрации 1,0% в водной фазе обнаружено 2,8% (об.) смеси мономеров БМА и МАК и 1% (об.) БМА. Солюбилизация мономеров в водных растворах гипана и поливинилового спирта практически одинакова и составляет 1,5% (об.) БМА и МАК и 0,4-0,9% (об.) БМА. Несмотря на большую солюбилизирующую способность сополимера АМПСК-ММА по сравнению с гипаном и ПВС, он обладает лучшими стабилизирующими свойствами, которые позволяют уменьшить количество эмульсионного полимера за счет снижения концентрации диспергатора при синтезе.

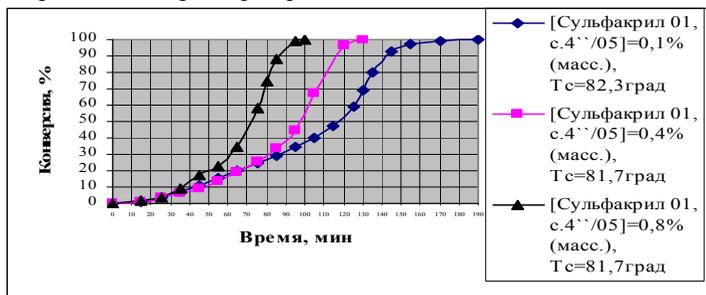


Рис. 3. Изменение конверсии от времени полимеризации БМА и МАК при разных концентрациях АМПСК-ММА

С увеличением концентрации диспергатора изменяется кинетика процесса. В частности, происходит увеличение скорости полимеризации. На рис. 3 приведена кинетика сополимеризации БМА и МАК в присутствии сополимера АМПСК-ММА. Видно, что при увеличении концентрации диспергатора с 0,1 до 0,8 % (масс.) скорость сополимеризации повышается в  $\sim 1,7$  раз. Рост скорости, по-видимому, связан с увеличением доли протекания эмульсионной полимеризации, которая, как известно [8] характеризуется большей скоростью, чем полимеризация в суспензии и массе.

Таким образом, наибольшей поверхностной активностью среди изученных диспергаторов обладают поливиниловый спирт и АМПСК-ММА, а солюбилизующей способностью, определяющей образование эмульсионного полимера, - сополимер АМПСК-ММА. Однако в присутствии последнего образуются частицы с большей общей поверхностью, что свидетельствует о его более высокой стабилизирующей способности.

Сополимер АМПСК-ММА предпочтительно использовать при получении суспензионных сополимеров на основе БМА, в частности БМА-МАК.

#### Литература

1. Марек, О. Акриловые полимеры / О.Марек, М.Томка. - М.:Химия, 1966 – 318 с.
2. Куликова, А.Е. Получение, свойства и применение суспензионных акриловых (со)полимеров / А.Е.Куликова, Р.Л.Киселева, Л.В.Курыжова. -М.:НИИТЭХИМ, 1982-33 с.
3. Милицкова, Е.А. К вопросу стабилизации и регулирования размера гранул суспензионных полимеров/ Е.А.Милицкова // Пластические массы.-1961.- №8.-С.3-6.
4. Балашов, С.В. Агрегативная устойчивость полимер-мономерных частиц при суспензионной полимеризации метилметакрилата / С.В.Балашов, Б.П.Штаркман, М.И.Георгиевская // Пластические массы. - 1983. - №11. - С.49-50.
5. Суспензионная полимеризация метилметакрилата/ Г.Н.Шварева, А.А.Берлин, Е.А.Милова и др. //Пластические массы.-1975.- №11. - С.10-11.
6. Влияние инициатора на молекулярно-массовое распределение при дисперсионной полимеризации стирола/ Y.Almong, M.Levy// J.Polym. Chem. Ed. – 1980.-v.18.- №1.
7. Дисперсионная полимеризация стирола: влияние ПАВ/ Y.Almong, M.Levy// J.Polym. Chem. Ed. – 1981. – v.19. - №1. – с.115-126.
8. Елисеева, В.И. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности/В.И. Елисеева, С.С.Иванчев, Кучанов С.И.. – М.: Изд-во «Химия»,1976 – 239 с.
9. Лисовцев В.В. // Диссертация на соискание уч.ст. к.х.н. – Дзержинск, 1989.
10. Андор И.А. Исследование стабилизации полимеризующейся эмульсии полиметакриловой кислотой: автореф. дис. ... канд.хим.наук.- Одесса, 1969.-33 с.
11. Шевчук, Л.М. Методы исследования акриловых сополимеров/Л.М.Шевчук, Л.В.Курыжова, Л.В.Молькова. – М.: НИИТЭХИМ, 1990. – 168 с.
12. Юрженко А.И. Механизм образования синтетических латексов в связи с процессом коллоидного растворения мономеров в водных растворах эмульгаторов./ И.А.Юрженко//Журнал общей химии. – 1946. – Т.16, №8 – С.1171-1188.

УДК 541.64.:542.954

## ВЛИЯНИЕ ПОРЯДКА ВВЕДЕНИЯ СОМОНОМЕРОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ ЦЕПИ ПРИ СИНТЕЗЕ СОПОЛИМИДОВ В АКТИВНОЙ СРЕДЕ<sup>1</sup>

А.Ю. Цегельская\*, А.А. Кузнецов\*, В.М. Носова\*\*, А.В. Кисин\*\*

\*ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, \*\*ГНИИХТЭОС

В наших предыдущих работах, посвященных изучению процесса синтеза полиимидов (ПИ) в активной среде - расплаве бензойной кислоты (БК) было показано, что благодаря катализу реакции ацилирования средой и смене стадии, определяющей скорость, процесс становится слабо чувствительным к строению исходных сомономеров. Это дает возможность расширить круг мономеров для синтеза сополиимидов (СПИ) по сравнению с синтезом в инертных растворителях [1].

В настоящей работе исследована микроструктура цепи сополиимидов, полученных в расплаве БК при 140 °С сополиконденсацией 2,2-бис-[(3,4- дикарбоксифенокси)-фенил]-пропана (диангирида А, интермономер) и двух диаминов (сомономеров): ароматического (4,4'-оксидианилин, ОДА) и алифатического (1,6-гексаметилендиамин, ГМДА). Указанные диамины по показателю основности  $pK_b$  различаются на 6 единиц. Микроструктуру цепи исследовали для разных вариантов (1-3) введения сомономеров и интермономера в реакцию систему, а именно:

1) Сомомеры и интермономер вводили в реакцию смесь одновременно;

2) В реакцию вводили 1,0 моль интермономера и 0,5 моля ГМДА, второй сомономер (ОДА) вводили в реакцию через 30 минут после начала процесса. Реакцию продолжали 1 час. Соотношение ГМДА: ОДА составляло 1:1.

3) К смеси ГМДА и ОДА в расплаве БК дробно добавляли интермономер в течение 40 мин, реакцию продолжали 1 час.

Для количественного описания характера распределения звеньев подобных сополимеров, полученных интербиополиконденсацией, удобно использовать терминологию, введенную Васневым и Кучановым, выражая его через мольные доли гомо- и гетеродиад  $P_{aa}$ ,  $P_{bb}$ ,  $P_{ab}$  [2]. В рам-

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке Программы ОХНМ-2 РАН.

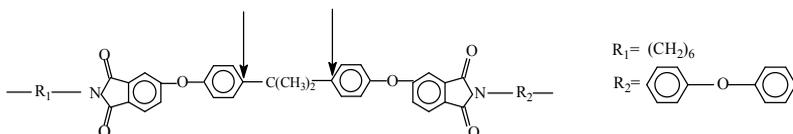
ках этого подхода микроструктура цепи определяется коэффициентом микрогетерогенности,  $K_M$ .

$$K_M = P_{ab} [P_{ab} + 2P_{aa}] + P_{ab} [P_{ab} + 2P_{bb}],$$

где  $P_{aa}$ ,  $P_{bb}$ ,  $P_{ab}$  – содержание соответствующих диад. Для смеси двух гомополимеров  $P_{ab} = 0$ ,  $P_{aa} = P_{bb} = 1$ ,  $K_M = 0$ ; для сополимера со строгим чередованием звеньев  $P_{ab} = 1$ ,  $P_{aa} = P_{bb} = 0$ ,  $K_M = 2$ ; для статистического сополимера  $P_{ab} = 0,5$ ,  $P_{aa} = P_{bb} = 0,25$ ,  $K_M = 1$ .

Содержание диад можно определить по спектрам  $^{13}\text{C}$ -ЯМР высокого разрешения. Подобный подход ранее успешно был использован Я.С.Выгодским с сотр. при анализе сополиимидов, полученных в других условиях [3].

В настоящей работе содержание диад в СПИ определяли с использованием спектрометра ЯМР Bruker, AVANCE-600. Отнесение сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  к конкретным атомам углерода проводили с использованием методик АРТ, а также путем анализа двумерных (2D-) ЯМР- спектров COSY (гомоядерная корреляция), HSQC (гетероядерная корреляция). Структурно чувствительные четвертичные атомы углерода в молекуле диангидридного фрагмента, по которым рассчитывали мольное содержание диад в цепи, показаны стрелками на структурной формуле сополимера:



Отнесение сигналов к конкретным диадам (табл. 1) проведено путем сравнения спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР сополимеров и соответствующих гомополимеров.

Таблица 1

Отнесение характеристических сигналов ЯМР к диадам в СПИ на основе ГМДА и ОДА

aa	ab	bb
147,373	147,343; 147,590	147,562

На рис. 1 представлены экспериментальные данные ЯМР  $^{13}\text{C}$  для сополимеров, полученных при одновременном (а) и последовательном (б) введении ГМДА и ОДА в реакцию. Можно видеть, что спектры СПИ в своей структурно-чувствительной области (140-150 м.д.) содержат по 4 сигнала одинаковой интенсивности и практически полностью идентич-

ны друг другу. Результаты анализа микроструктуры приведены в табл. 2. Коэффициент  $K_m$  в экспериментах 1 и 2 практически равен 1.

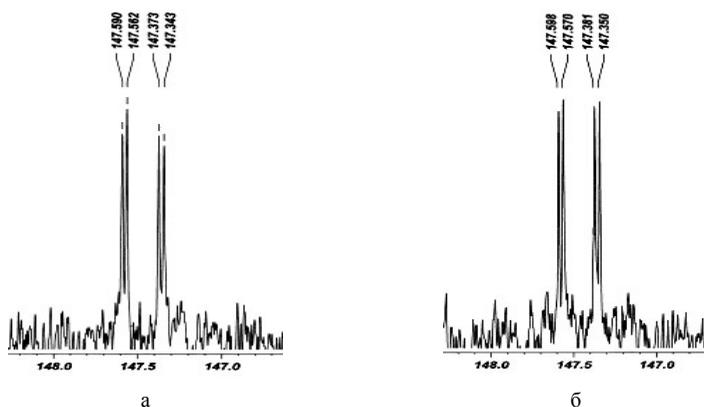


Рис. 1.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры сополиимидов на основе диангирида А и диаминов ГМДА и ОДА, полученных при: а – одновременной загрузке (эксперимент 1); б – загрузке в два приема (эксперимент 2)

Таблица 2

**Микроструктура цепи сополиимида ГМДА/ ОДА/ диангидрид А (0,5:0,5: 1,0) по данным спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  на частоте 150 МГц**

Обр №	Порядок введения мономеров	Соотношение содержания диад aa/ab/bb	$K_m$
1	Единовременная загрузка обоих сомономеров и интермономера	1:2:1	0,97
2	Весь интермономер и первый сомономер (ГМДА) введены сразу, второй (ОДА) через 30 минут	1:2:1	0,99
3	ГМДА и ОДА введены сразу, а интермономер - постепенно в течение 40 минут	1:0,6:1	0,51

Таким образом, как при одновременном, так и при последовательном введении сомономеров формирующаяся цепь имеет статистический порядок распределения звеньев.

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  СПИ, полученного в эксперименте 3, приведен на рис. 2. В этом случае гомодиады “aa” и “bb” преобладают над диадами “ab”; структура сополимера близка к блочной ( $K_m=0,51$ ) с примесью фрагментов статистического сополимера. Обращает на себя внимание, что, согласно теории сополиконденсации, получение блок-сополимера при такой загрузке характерно для процессов неравновесной сополиконденсации без обменных реакций. Таким образом, в экспериментах с

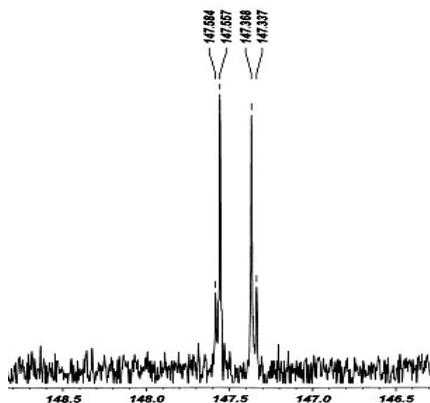


Рис. 2. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектры сополиимида на основе диангирида А и диаминов ГМДА и ОДА, полученного при дробном введении интермономера (эксперимент 3)

мина сразу выделяется большое количество воды, которая увеличивает скорость обменных реакций.

#### Литература

1. Кузнецов, А.А. Одностадийный высокотемпературный синтез полиимидов в расплаве в бензойной кислоте: кинетика реакций, моделирующих стадии поликонденсации и циклизации./ А.А. Кузнецов, А.Ю. Цегельская, П.В. Бузин // Высокомолек. соед. - 2007. - Т. 49, №11. - С. 1895-1904.
2. Виноградова, С.В. Поликонденсационные процессы и полимеры./ С.В. Виноградова, В.А. Васнев. - М.: Наука, 2000. - 373 с.
3. Synthesis and investigation of the properties of cardo-copolyimides with different microstructure./ V.V. Korshak, S.V. Vinogradova, Ya.S. Vygodskii et al. // Makromolekular chemie. - 1983. - Bd 184. - S. 235-252.

загрузкой второго сомономера и интермономера получены результаты, на первый взгляд, взаимно противоречащие друг другу.

Образование статистического сополимера вместо чередующегося в опыте 2 предполагает наличие интенсивно протекающих обменных реакций. Образование блок-сополимера в опыте 3 с дробным введением интермономера, напротив, предполагает отсутствие обменных реакций. Объяснением кажущегося противоречия может служить то, что при добавлении всего сомономера – диа-

УДК 678.011

## **МОДИФИКАЦИЯ АКРИЛАТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

А.О. Янаева, С.Н. Русанова, О.В. Стоянов, А.Б. Ремизов,  
В.К. Герасимов, А.Е. Чалых

*Казанский государственный технологический университет*

*E-mail: [s-n-r\\_2004@mail.ru](mailto:s-n-r_2004@mail.ru)*

В настоящее время расширение ассортимента полимерных материалов происходит не столько за счет разработки новых полимеров, сколько в результате модификации известных, при которой получение полимерных материалов с определенным комплексом свойств может быть связано со структурными изменениями полимера. Одним из методов химической модификации является введение в полиолефины кремнийорганических соединений. Ранее [1, 2] была изучена модификация этилсиликатом сополимеров этилена с винилацетатом, содержащим различные количества сложноэфирных групп. Представляло интерес изучение изменения структуры сополимеров этилена с другими сомономерами эфирной природы, в частности акрилатами, модифицированных кремнийорганическими соединениями.

### **Объекты и методы исследований**

В качестве объектов исследования использовались сополимер этилена с бутилакрилатом (СЭБА) марки Lotryl 35 BA 320 (ATOFINA) и сополимер этилена с этилакрилатом (СЭЭА) CAS № 9010-86-0 (Sigma Aldrich). В качестве модификатора использован этилсиликат ЭТС-32 (ТУ 6-02-895-78 ПО «Химпром» г. Новочебоксарск).

Реакционное смешение полимеров с этилсиликатом проводили на лабораторных вальцах в течение 10 минут в интервале 100-120 °С. Содержание модификатора варьировали в интервале 0-10 масс. %.

ИК-спектры в области 650-4400 см<sup>-1</sup> регистрировались на инфракрасном Фурье-спектрофотометре «Spectrum BXII» фирмы Perkin Elmer с помощью метода НПВО на кристалле ZnSe. Для исключения влияния контакта при сравнении спектров различных образцов, спектры нормировались относительно внутреннего стандарта, в качестве которого принималась интенсивность полосы 720 см<sup>-1</sup>, относящейся к деформационным колебаниям СН<sub>2</sub> групп основной цепи, не участвующих в химической реакции [1, 3].

### Результаты и их обсуждение

В результате химического взаимодействия между полимером и модификатором при замещении одних функциональных групп на другие, т.е. в ходе полимераналогичных превращений, происходит изменение химической структуры макромолекул, что может быть выявлено при помощи различных спектральных методов. О протекании химической реакции между полимерами и кремнийорганическим модификатором судили по изменению интенсивности характеристической полосы валентных колебаний C=O групп в области  $1740\text{ см}^{-1}$ , а также по изменению интенсивности полосы  $1070\text{ см}^{-1}$ , относящейся к валентным колебаниям связей Si-O-Si и Si-O-C. Долю сложноэфирных фрагментов, вступивших в реакцию полимераналогичных превращений оценивали по изменению приведенных относительных оптических плотностей полос в области валентных колебаний C=O групп [4]. Идентификацию кремнийорганических групп осуществляли по полосам валентных колебаний связей Si-O, Si-O-Si, Si-O-C в области  $1100\text{-}1190$ ,  $1020\text{-}1090$  и  $780\text{-}840\text{ см}^{-1}$ , [5, 6]. Частота полосы поглощения валентных колебаний связи C=O определяется строением ближайших групп, окружающих карбоксигруппу, поэтому при изучении положения этой характеристической полосы можно получить данные об окружении карбонильной группы [5].

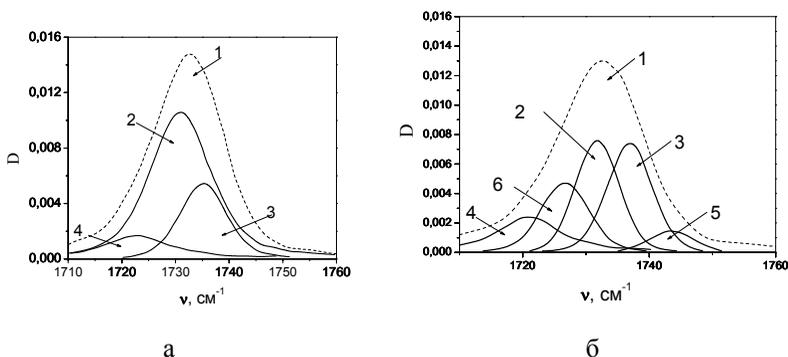


Рис.1. Компьютерное разложение ИК-спектров в области валентных колебаний связи C=O групп исходного СЭБА (а) и СЭБА, модифицированного ЭТС (б). Наблюдаемая (интегральная) полоса поглощения  $1736\text{ см}^{-1}$  (1); индивидуальные компоненты спектра:  $1733\text{ см}^{-1}$  (2),  $1738\text{ см}^{-1}$  (3),  $1721\text{ см}^{-1}$  (4),  $1744\text{ см}^{-1}$  (5),  $1728\text{ см}^{-1}$  (6)

Введение модификатора в исследованные сополимеры этилена с акрилатами не оказывает влияния на интегральную оптическую плотность характеристической полосы  $1736\text{ см}^{-1}$ . Однако при компьютерном

разложении этой области спектра исходных сополимеров обнаружено, что, помимо полосы  $1733\text{ см}^{-1}$ , относящейся к колебаниям карбоксигруппы сложных эфиров, имеются полосы  $1738\text{ см}^{-1}$  и  $1721\text{ см}^{-1}$ , идентифицированные как относящиеся к колебаниям карбоксильной группы насыщенной карбоновой кислоты [7] и кетона с открытой цепью [4]. Мы предполагаем, что эти группы образуются при окислении акрилатного и этиленового звена соответственно в результате сдвигового и температурного воздействия при вальцевании (рис. 1а).

Поскольку эти функциональные группы являются ближайшими "соседями" карбоксигруппы, то в результате изменения ближайшего окружения карбоксильной группы при введении реакционноспособного кремнийорганического модификатора в спектрах сополимеров этилена с этилакрилатом и бутилакрилатом происходит расщепление данных характеристических пиков и появляются новые пики  $1744\text{ см}^{-1}$  и  $1728\text{ см}^{-1}$  валентных колебаний С=О групп, связанных с силоксановыми фрагментами (рис. 1б).

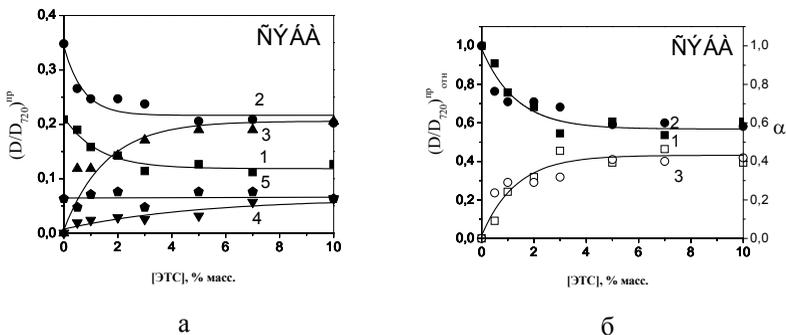


Рис. 2. Изменение приведенных оптических плотностей полос поглощения валентных колебаний С=О групп в СЭБА (а); относительных приведенных оптических плотностей и долей переэтерифицированных звеньев (б): а -  $1738\text{ см}^{-1}$  (1),  $1733\text{ см}^{-1}$  (2),  $1728\text{ см}^{-1}$  (3),  $1744\text{ см}^{-1}$  (4),  $1721\text{ см}^{-1}$  (5); б -  $1738\text{ см}^{-1}$  (1),  $1733\text{ см}^{-1}$  (2), доля прореагировавших звеньев акрилатного сомономер (3)

Наблюдаемое при этом перераспределение оптических плотностей характеристических полос при неизменности интегрального поглощения (рис. 2) и поглощения карбоксигрупп окисленных этиленовых звеньев, позволяет предположить, что химическое взаимодействие макромолекулы сополимера с ЭТС протекает по связи С-О акрилатной группы. Как показано в [4], по изменению оптических плотностей, отнесенных к мольному содержанию реакционноспособных групп, можно определить долю эти групп, вступивших в реакцию. Установлено, что в химическом взаимодействии участвует до 20% акрилатных звеньев

СЭА и до 40% звеньев СЭБА (рис. 2). Это, вероятно, связано с большей реакционной способностью бутокси групп, обусловленной большим смещением электронных плотностей по длине бутильного радикала по сравнению с таковой для этильного и, соответственно, меньшей прочностью С-О связи бутокси группы. В спектрах кремнийорганических соединений [5] ярко выражена полоса  $1070\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям групп Si-O-Si. Эта полоса присутствует и в спектрах модифицированных сополимеров, причем на возрастание её интенсивности не влияет природа акрилатного фрагмента сополимера, а только концентрация модификатора (рис.3а), поскольку  $D_{1070}^0/D_{720}$  соответствует общему содержанию связей Si-O-Si, которое прямо пропорционально количеству вводимой добавки. Приведенные оптические плотности  $D_{1070}^{np}$  зависят не только от количества вводимого ЭТС, но и от содержания акрилата в сополимерах, поэтому по ним можно судить о доле групп Si-O-Si, приходящихся на 1 моль сложноэфирного звена полимера (рис.3б) и, следовательно, о длине привитого кремнийорганического фрагмента. Поскольку в реакции участвует только часть акрилатных звеньев, ЭТС за счет большей реакционной способности связи Si-O, чем С-О, образует привитые силоксановые цепочки, длина которых тем больше, чем меньше содержание акрилата в исходном полимере. Можно предположить, что силоксановые разветвления в исследуемом модифицированном СЭБА имеют большую длину, чем в СЭА,

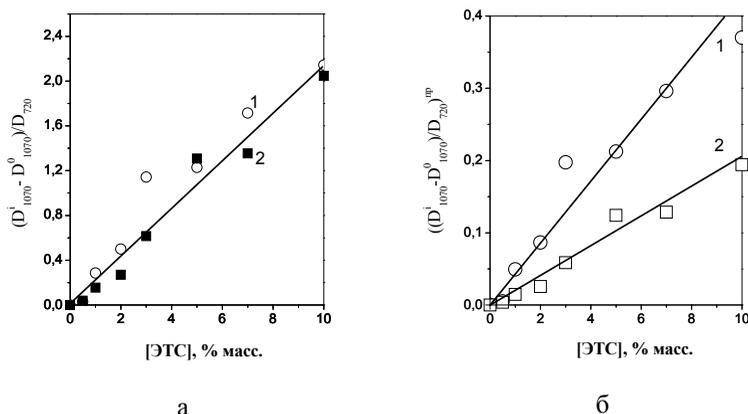


Рис. 3. Зависимость относительной (а) и приведенной (б) оптической плотности полосы поглощения валентных колебаний групп Si-O-Si в СЭА (1) и СЭБА (2) от концентрации модификатора

за счет различной концентрации сложноэфирных групп в сополимерах. Это обуславливает различное количество силоксановых фрагментов, приходящихся на 1 моль акрилатного звена сомономера.

Литература

1. Русанова, С.Н. Модификация сополимеров этилена с винилацетатом предельными алкоксисиланами: дисс. ... канд. техн. наук / С.Н.Русанова - Казань, 2000.
2. Химическое строение сополимеров этилена с винилацетатом, модифицированным предельным алкоксиланом, по данным ИК спектроскопии. / О.В.Стоянов, С.Н.Русанова, О.Г. Петухова и др.// Журн. прикл. химии. - Т. 74, Вып. 7. - С. 1174-1177.
3. Модифицирование полиэтилена гидролизированным метилэтоксисиланом./ В.Л.Богатырев, Г.А.Максакова, Г.В.Виллевалд и др. //Изв. Сиб. Отд. АН СССР Сер. Хим.наук.- 1986. - №2., Вып.1.- С.104-105.
4. Тарутина, Л.И. Спектральный анализ полимеров/ Л.И.Тарутина, Ф.О.Позднякова. - Л.: Химия, 1986. -248с.
5. Беллами, Л. ИК-спектры сложных молекул./ Л.Беллами: Пер. с англ. - М.: Издат. «Ин. лит.», 1963.
6. ПЭНД с повышенной теплостойкостью. / Л.Г.Василец, Е.Д.Лебедева, М.С.Акутин, и др. // Пласт. массы. - 1988. - №7. - С.43-44.
7. Инфракрасная спектроскопия полимеров./Под ред. И. Деханта. Пер. с нем. - М.: Химия, 1976.

УДК 541.183:532.64

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОЛИОЛЕФИНКЕТОНОВ МЕТОДАМИ СМАЧИВАНИЯ И ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ<sup>1</sup>

Ю.Г. Богданова<sup>1)</sup>, Ю.В. Костина<sup>2),1)</sup>, Ю.В. Норов<sup>3)</sup><sup>1)</sup>МГУ им.М.В. Ломоносова, Химический факультет<sup>2)</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН<sup>3)</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Полиолефинкетоны (ПОК) представляют класс строго чередующихся сополимеров монооксида углерода (СО) с олефинами [1]. В настоящее время интенсивно исследуется структурно-морфологическая организация поверхностей ПОК [2], но информация об энергетических характеристиках поверхностей ПОК и об их изменении в результате химической модификации крайне ограничена, несмотря на то, что эти характеристики во многом определяют перспективы использования полимеров. Для исследования закономерностей химической модификации поверхностей полимеров важной задачей является разработка экспрессных методик контроля полноты протекания реакций, изучения их механизмов, определения энергетических характеристик новой поверхности.

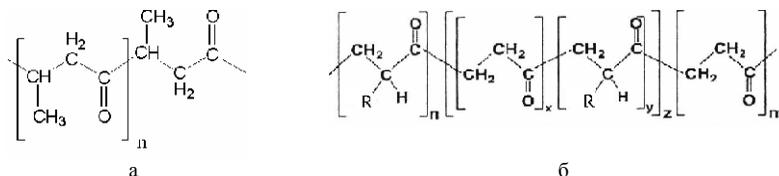


Рис. 1. Структурные формулы мономерных звеньев PCO (а), PECO (б), R = CH<sub>3</sub>, BECO (б), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

В данной работе проведена химическая модификация поверхностей ПОК – двойного сополимера пропилена и СО (PCO) и тройных сополимеров: пропилен-СО-этилен (PECO) и бутен-1-СО-этилен (BECO) – гидратом гидразина (ГГ) и фенилгидразином (ФГ) в водных и этанольных растворах соответственно (рис. 1)<sup>2</sup>. Для исследования закономерностей модификации разработана новая методика, использующая метод

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 07-03-00363а.

<sup>2</sup>Благодарим д.х.н., проф. Г.П. Белова и н.с. О.Н. Голодкова (ИПХФ РАН) за предоставленные образцы.

смачивания в сочетании с ИК-Фурье спектроскопией<sup>3</sup> в области 400–4000 см<sup>-1</sup>.

В работе исследовали пленки полимеров, нанесенные на окна из оптического Si из растворов ПОК в хлороформе (10% масс) с последующим их высушиванием в течение 24 часов при комнатной температуре. В ИК-спектрах исходных образцов полос поглощения хлороформа зарегистрировано не было. Образцы выдерживали в растворах модификаторов в течение 10 мин, затем высушивали и регистрировали ИК-спектры. После этого образцы промывали растворителем для удаления избытка модификатора, высушивали, снова регистрировали ИК-спектры и затем измеряли краевые углы тестовых жидкостей на поверхности модифицированных образцов. Удельную свободную поверхностную энергию пленок ( $\sigma$ )<sup>4</sup> определяли двухжидкостным методом Кабли [3]. Следует отметить, что разброс значений краевых углов тестовых жидкостей, как на исходных, так и на модифицированных поверхностях не превышал 2°, что свидетельствует о химической однородности поверхностей пленок. Модифицирование проводили при температурах 4 °С (холод) и 20 °С (тепло).

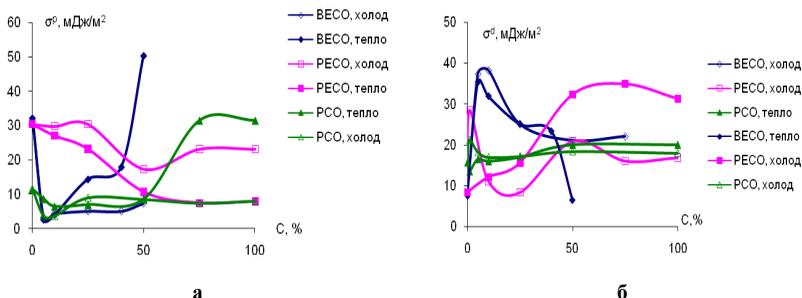


Рис. 2. Зависимости полярной  $\sigma^p$  (а) и дисперсионной  $\sigma^d$  (б) составляющих удельной свободной поверхностной энергии полимеров от концентрации гидразина (С)

При модификации ГТ вид  $\sigma(C)$  для РСО и ВЕСО зависит от температуры эксперимента, что особенно выражено для больших концентраций ГТ. Резкое увеличение  $\sigma$  при  $C \geq 50\%$  происходит за счет увеличения полярной составляющей поверхностной энергии  $\sigma^p$  (рис. 2а). Для РЕСО  $\sigma(C) \approx \text{const}$ , поскольку измерения  $\sigma^p$  и дисперсионной  $\sigma^d$  составляющих поверхностной энергии с ростом концентрации модификатора компенсируют друг друга (рис. 2б). Анализ ИК-спектров всех исследованных

<sup>3</sup>Спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «IFS 66v/s».

<sup>4</sup>Точность определения поверхностной энергии  $\Delta\sigma = \pm 0,7$  мДж/м<sup>2</sup>.

образцов показал уменьшение интенсивности полосы поглощения связи  $\nu_{C=O}$  от 10 до 30%. Изменения в ИК-спектрах образцов полимеров зависят от условий модификации, что свидетельствует о реализации различных вариантов нуклеофильного присоединения гидразина к карбонильным группам ПОК и, соответственно, различных полимерных структур, образующихся в результате химических реакций.

Для РСО и ВЕСО начинает регистрироваться полоса поглощения от сопряженных связей  $C=N$  в цикле при  $1570\text{ см}^{-1}$ , резко изменяется соотношение интенсивностей полос при  $1380\text{--}1390\text{ см}^{-1}$ , относящихся к деформационным колебаниям алифатических заместителей.



Рис. 3. Структурные формулы возможных продуктов реакций на поверхности ПОК при модификации гидразином. R = H для РЕСО и ВЕСО; R =  $\text{CH}_3$  для РСО

Увеличение  $\sigma^p$  поверхностей ПОК, вероятно, связано с образованием структуры типа 1 (рис. 3) путем присоединения одной молекулы гидразина к двум соседним карбонильным группам ПОК. Увеличение  $\sigma^d$  и уменьшение  $\sigma^p$ , по-видимому, обусловлено образованием структуры типа 2 (рис. 3) путем межмолекулярной сшивки молекул ПОК.

При модификации ФГ зависимости  $\sigma(C)$  для всех исследованных полимеров симбатны при 4 и 20 °С. Для РСО  $\sigma$  незначительно увеличивается с ростом концентрации ФГ за счет увеличения  $\sigma^p$  (рис. 4).

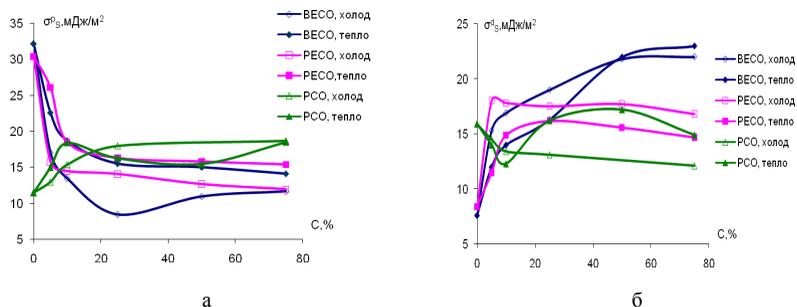


Рис. 4. Зависимости полярной  $\sigma^p$  (а) и дисперсионной  $\sigma^d$  (б) составляющих удельной свободной поверхностной энергии полимеров от концентрации ФГ (С)

Поверхностная энергия тройных сополимеров уменьшается с ростом концентрации ФГ, при этом  $\sigma^p$  уменьшается, а  $\sigma^d$  увеличивается. Полученный результат, вероятно, обусловлен образованием на поверхности ПОК таутомерных форм полимерных фенилгидразонов (рис. 5).



Рис. 5. Структурные формулы мономерных звеньев продуктов реакций на поверхности ПОК при модификации фенилгидразином

Об этом свидетельствует резкое снижение интенсивности полос поглощения колебаний  $\nu_{C=O}$  ( $1708 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\delta_{C=O}$  (при  $1210, 1045 \text{ см}^{-1}$ ), резкое изменение относительной интенсивности полос поглощения ФГ (что указывает на изменения в связях  $C=C$  в фенильном кольце), появление полос поглощения при  $680 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta_{CH}$  при сопряженной  $C=C$ ) и при  $3030 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{CH}$  при сопряженной двойной связи).

#### Литература

1. Белов Г.П. // Высокомолек. соед. С. - 2001. - Т.43, № 9. - С.1651.
2. Hild S., Marti O., Hollmann F. et al. // European Polym. J. - 2004. - V.40. - P.905.
3. Kaelble D.H. // J. Adhesion. - 1970. - V.2. - P.66.

## Содержание

<b>Введение</b> .....	3
<b>Полищук Р.Ф.</b> СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ РАЗВИТИЯ .....	4
<b>Секция 1. Синтез, структура и динамика полимерных систем</b>	
<b>Подсекция "Структура и динамика полимерных систем"</b>	
<b>Грунин Ю.Б., Грунин Л.Ю., Лежнина М.М., Никольская Е.А., Карасев Д.В.</b> ЯМР-РЕЛАКСАЦИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ .....	18
<b>Таланцев В.И., Грунин Ю.Б., Кудрявцев Т.Л.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ПОЛУКОНТАКТНОЙ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ (АСМ) .....	27
<b>Алентьев А.Ю.</b> ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	31
<b>Ронова И.А.</b> ПРОЦЕСС СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КОНФОРМАЦИОННОГО АНАЛИЗА .....	40
<b>Русакова О.Ю., Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н., Алентьев А.Ю., Якиманский А.В.</b> ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИИМИДОВ С ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В ДИАМИННОМ ФРАГМЕНТЕ .....	46
<b>Белов Д.А., Стефанович С.Ю., Яблокова М.Ю., Алентьев А.Ю.</b> ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПОЛИИМИДАХ НА ОСНОВЕ 4,4'-(1,3-ФЕНИЛЕНДИОКСИ)ДИАНИЛИНА .....	50
<b>Соколова Е.А., Ронова И.А., Брума М., Хамчиук Е., Сеницына О.В.</b> ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС НАБУХАНИЯ ПОЛИИМИДА В СВЕЖКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА .....	54
<b>Гладких Ю.Ю., Щербина А.А., Чалых А.Е., Хасбиуллин Р.Р.</b> ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА .....	58
<b>Чайка Е.М., Бессонова Н.П., Тур Д.Р., Папков В.С.</b> ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИФТОРАЛКОКСИФОСФАЗЕНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ .....	67

**Бузин М.И., Никифорова Г.Г., Васильев В.Г., Корлюков А.А., Рябев А.Н., Салазкин С.Н., Папков В.С.**

ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПРИВИТЫМИ ОЛИГОЭТИЛЕНОКСИДНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ: ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ..... 73

**Тальдрик А.В., Чижова Н.В., Макарова Н.Н.**

ВЛИЯНИЕ ДИЗАЙНА СПЕЙСЕРА В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ МЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ СОПОЛИМЕРАХ НА ФОРМИРОВАНИЕ ЖК СОСТОЯНИЯ ..... 77

**Попов В.Г., Матухина Е.В., Разумовская И.В., Никифорова Г.Г., Бузин М.И., Позднякова Ю.А., Щеголихина О.И., Васильев В.Г.**

НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОМОРФНОГО ЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА И ПОЛИСТИРОЛА ..... 81

**Волков И.О., Филимонова Л.В., Макарова Л.И., Бузин М.И.**

ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ В СИЛОКСАНУРЕТАНЭТИЛЕНОКСИДНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ ..... 85

**Горшкова О.В., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Матвеев В.В.**

ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ СТРУКТУР, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ КАУЧУКОВ ..... 89

**Соколова Л.В., Матухина Е.В.**

К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ..... 94

**Рощупкин В.П.**

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА И ПОЛИДИМЕТАКРИЛАТОВ ..... 98

**Кулагина Т.П., Маникин П.С., Курмаз С.В., Грачев В.П., Тарасов В.П., Ерофеев Л.Н.**

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯМР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЛИНЕЙНЫХ И РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИ(МЕТ)АКРИЛАТОВ..... 104

**Вяселев О.М., Кулагина Т.П., Маникин П.С., Пугачев Д.В., Столин А.М.**

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯМР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПТФЭ ПОСЛЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИИ ..... 108

**Кулагина Г.С., Чалых А.Е., Ольхова О.М., Бадамшина Э.Р., Хасбиуллин Р.Р.**

ТРАНЛЯЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ ОЛИГО(3,3-БИС(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАНА) И ОЛИГО(3-МЕТИЛ-3-АЗИДОМЕТИЛОК-СЕТАНА) ..... 112

**Глухов В.В., Новокионов В.В., Волков И.В., Кимельблат В.И.**

КОРРЕЛЯЦИЯ ХАРАКТЕРНЫХ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ МАССАМИ ..... 116

**Малков Г.В., Шастин А.В., Перепелицина Е.О., Эстрин Я.И., Бадашнина Э.Р.**

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ АБСОЛЮТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИ(1,3,5-ТРИАЗИН-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ) ..... 122

**Москвичева М.В., Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н., Маковецкий К.Л., Яковлев В.А.**

АДДИТИВНЫЕ ПОЛИНОРБОРНЕНЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ..... 126

**Каратаева Ф.Х., Резепова М.В., Юльметов А.Р., Гатаулина А.Р., Кутырева М.П., Кутырев Г.А.**

СТРУКТУРА КАРБОКСИЛИРОВАННОГО ПРОИЗВОДНОГО VOLTORN H<sub>2</sub>O-OH С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ ..... 130

**Каратаева Ф.Х., Резепова М.В., Юльметов А.Р.**

ПОЛЕЗНЫЕ ДВУМЕРНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ ЯМР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ. ПРОИЗВОДНОЕ ГРП VOLTORN H<sub>2</sub>O-COOH ..... 134

#### **Подсекция "Полимерные композиционные и мембранные материалы"**

**Карзов И.М., Алентьев А.Ю., Богданова Ю.Г., Костина Ю.В., Шапагин А.В., Яблокова М.Ю.**

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ «ВОЛОКНО-СВЯЗУЮЩЕЕ» И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ..... 138

**Ильин С.О., Котомин С.В.**

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА ..... 144

**Суровяткина Е.В., Чалых А.Е.**

РАСТВОРИМОСТЬ И ДИФФУЗИЯ ФЕНОЛЬНЫХ НОВОЛАЧНЫХ СМОЛ В ПОЛИСУЛЬФОНЕ ..... 148

**Будылин Н.Ю., Шапагин А.В., Чалых А.Е., Потеряев А.А.**

ТЕРМО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ В ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ СМЕСЯХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ С ТЕРМОПЛАСТАМИ ..... 151

**Будылин Н.Ю., Шапагин А.В., Чалых А.Е.**

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ В ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ ЭПОКСИ-ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИ-ЛАТНЫХ СМЕСЯХ ..... 154

<b><i>Вернигоров К.Б., Алентьев А.Ю., Костина Ю.В., Шапагин А.В.</i></b>	
ВЛИЯНИЕ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ НА НОВЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	158
<b><i>Чагаев С.В., Мусин И.Н., Кимельблат В.И.</i></b>	
МОДИФИКАЦИЯ ЧАСТИЧНО ВУЛКАНИЗОВАННЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ РЕЗОРЦИНОВОЙ СМОЛОЙ .....	162
<b><i>Чагаев С.В., Новокионов В.В., Кимельблат В.И.</i></b>	
ВЛИЯНИЕ ОЛИГОМЕРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРНЫХ И ПОЛИАМИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ .....	168
<b><i>Новокионов В.В., Мусин И.Н., Кимельблат В.И.</i></b>	
СИНЕРГИЗМ В СМЕСЯХ ПП/ЭПК .....	172
<b><i>Новокионов В.В., Когенман Е.Е., Кимельблат В.И.</i></b>	
ОПТИМИЗАЦИЯ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНОГО ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ЭЛАСТОМЕРА И НИЗКОМОДУЛЬНОГО ПОЛИАМИДА .....	178
<b><i>Когенман Е.Е., Новокионов В.В., Кимельблат В.И.</i></b>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИЭФИРНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ .....	182
<b><i>Закирова И.А., Ключников О.Р.</i></b>	
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО КАУЧУКА СКЭПТ-ЭНБ .....	186
<b><i>Перова М.С., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н., Вольфсон С.И.</i></b>	
ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА НЕОТВЕРЖДАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БУТИЛКАУЧУКА .....	190
<b><i>Сугоняко Д.В., Заикин А.Е., Бикмуллин Р.С.</i></b>	
ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИФИКАЦИИ СМЕСИ ПОЛИПРОПИЛЕНА С НИТРИЛЬНЫМ КАУЧУКОМ .....	194
<b><i>Шестаков С.Л., Павлов А.А., Максимычев А.В., Волков В.И.</i></b>	
ПРОЦЕССЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ В КОМПОЗИТНОЙ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ КАРБОКСИЛЬНЫЕ И СУЛЬФО-ГРУППЫ .....	198
<b><i>Царьков С.Е., Бондаренко Г.Н., Волков А.В., Костина Ю.В.</i></b>	
МОДИФИКАЦИЯ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН .....	202

**Кузнецова В.Ю., Макарова А.В., Беситанко Д.М., Кособудский И.Д., Ушаков Н.М.**

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ СУЛЬФИДА КАДМИЯ В МАТРИЦЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ..... 206

**Зачернюк Б.А., Васильков А.Ю., Соловьева Е.Н., Чернова Н.С., Родловская Е.Н., Силкина Т.А., Неделькин В.И.**

МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФИДОВ ..... 210

**Жигаева И.А., Салахиева Л.К., Ханипова Д.М., Галиханов М.Ф., Дебердеев Р.Я.**

СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРЕТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА И ФТОРОПЛАСТА-32Л ..... 214

**Жигаева И.А., Галиханов М.Ф., Сафина Д.Ф., Загрутдинова А.К., Астраханцева М.Н., Дебердеев Р.Я.**

ЭЛЕКТРЕТНЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ АКТИВНОЙ УПАКОВКИ ..... 218

#### **Подсекция "Синтез и модификация полимерных систем"**

**Кирюхин Д.П.**

КОЛЕБАНИЯ СКОРОСТИ ПОСТРАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИ 5 – 30 К ..... 222

**Хатмуллина К.Г., Ярмоленко О.В., Богданова Л.М.**

ПОЛИЭФИРДИАКРИЛАТЫ КАК ОСНОВА НОВЫХ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ..... 228

**Боева Ж.А., Пышкина О.А., Сергеев В.Г.**

МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОИАНИЛИНА, НАФИОНА И ЕГО АНАЛОГОВ ..... 234

**Боева Ж.А., Пышкина О.А., Сергеев В.Г.**

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛЯРНОСТИ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ И СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ МЕМБРАН ПАНИ:НАФИОН НА ИХ СВОЙСТВА ..... 237

**Кубарьков А.В., Пышкина О.А.**

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭМУЛЬГИРУЮЩЕГО АГЕНТА НА ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИ(3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА), ПОЛУЧАЕМОГО В ЕГО ПРИСУТСТВИИ ..... 240

**Свидченко Е.А., Кузнецов А.А., Семенова Г.К., Сурин Н.М., Сизан А.Л.**

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА (III) ..... 244

**Курочкин С.А.**

О ВЫХОДЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ МЕТОДОМ «ЖИВОЙ» ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ..... 250

**Курочкин С.А., Курбатов В.Г., Перепелицина Е.О., Грачев В.П.**

ОККЛЮЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ «ЖИВОЙ» РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ..... 254

**Силантьев М.А., Курочкин С.А., Батурина А.А., Перепелицина Е.О., Березин М.П., Грачев В.П., Королев Г.В.**

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА ..... 258

**Силантьев М.А., Курочкин С.А., Грачев В.П., Королев Г.В.**

СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ДИМЕТАКРИЛАТА ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ПРИСУТСТВИИ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО МАКРОИНИМЕРА ..... 262

**Ожиганов В.В., Курмаз С.В.**

ОТ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ К ФУНКЦИОНАЛИЗОВАННЫМ ПОЛИМЕРНЫМ СЕТКАМ ..... 266

**Вахонина Т.А., Шулындин С.В., Иванова Н.В.**

ПОЛУЧЕНИЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ С НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ АЗОФУНКЦИОНАЛИЗОВАННЫХ ОЛИГОМЕРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ ГРУППАМИ ... 270

**Улитин Н.В., Дебердеев Т.Р., Зуев М.Б., Дебердеев Р.Я.**

ВЛИЯНИЯ РЕЖИМА СИНТЕЗА РЕГУЛЯРНЫХ ГУСТΟΣЕТЧАТЫХ ЭПОКСИАМИННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ РАВНОВЕСНЫЕ ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ..... 275

**Зачернюк А.Б., Зачернюк Б.А., Исеев В.Б., Музафаров А.М.**

СЕТЧАТЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ СПИРО- И КАРДОЦИКЛОСИЛАЗА-ОКСАНОВ И  $\alpha,\omega$ -ДИГИДРОКСИОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ ..... 279

**Филимонова Л.В., Макарова Л.И., Бузин М.И., Никифорова Г.Г., Стрелкова Т.В., Мякушев В.Д., Демченко Н.В., Завин Б.Г., Папков В.С.**

ОЛИГОДИЭТИЛСИЛОКСАНДИОЛЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ..... 283

**Холодова А.А., Ключин Е.С.**

СУСПЕНЗИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРГАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ..... 287

***Цегельская А.Ю., Кузнецов А.А., Носова В.М., Кисин А.В.***

ВЛИЯНИЕ ПОРЯДКА ВВЕДЕНИЯ СОМОНОМЕРОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ  
ЦЕПИ ПРИ СИНТЕЗЕ СОПОЛИИМИДОВ В АКТИВНОЙ СРЕДЕ ..... 294

***Янаева А.О., Русанова С.Н., Стоянов О.В., Ремизов А.Б., Герасимов В.К.,  
Чалых А.Е.***

МОДИФИКАЦИЯ АКРИЛАТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ  
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ..... 298

***Богданова Ю.Г., Костина Ю.В., Норев Ю.В.***

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ  
ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОЛИОЛЕФИНКЕТОНОВ МЕТОДАМИ СМАЧИВАНИЯ  
И ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ ..... 303