

ПОДСЕКЦИЯ «ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ»

Амфотерные иониты на основе вторичных продуктов производства

Абдудалипова Н.М.

Соискатель

*Ташкентский Химико-технологический институт,
неорганический факультет, Ташкент, Узбекистан*

E-mail: nellya85@list.ru

В настоящее время, несмотря на большой ассортимент промышленных марок ионитов, остаётся актуальной проблема создания ионообменных полимеров с улучшенными физико-химическими свойствами. Это обусловлено тем, что известные марки ионитов имеют ряд недостатков: сравнительно невысокая термическая и химическая устойчивость, низкие сорбционные и кинетические характеристики, а также использование дорогостоящего и дефицитного сырья. Всё это ограничивает ассортимент ионообменных полимеров и удорожает процесс ионообменной технологии. В связи с этим, целью нашей работы было получение ионообменного полимера, обладающего улучшенными показателями физико-химических и сорбционных свойств применительно к местным, доступным, дешёвым сырьевым ресурсам. Огромный практический интерес представляют производные фурана, в частности фурфурол, для производства которого используются отходы сельскохозяйственной, хлопкоочистительной и гидролизной промышленности. Перспективность и обоснованность выбора этого продукта в качестве исходного сырья для создания ионитов также обусловлена наличием в его структуре гетероциклического фуранового ядра, которое позволяет получать иониты с универсальной химо- термостойкостью и механической прочностью.

В результате проделанной работы нами был получен амфотерный ионообменный полимер, путём сульфирования предварительно полученного анионита. Анионит в свою очередь получили совместной поликонденсацией стирола с фурфуролом в присутствии полиэтиленполиамин (ПЭПА). Свойства полученного анионита и амфолита на его основе приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Физико-химические и сорбционные свойства полученных ионитов

Наименование показателей	Ед. измер.	Анионит на основе стирола, фурфурола, и ПЭПА	Сульфированный анионит на основе стирола, фурфурола и ПЭПА
Влажность	%	18	20
Насыпной вес	г/мл	0.56	0.6
Удельный объем набухшего в воде ионита	мл/г	2.2	2.8
Статическая обменная ёмкость по 0,1N растворам кислот:	мг-экв/г		
Соляная	-//-	6.2	5.2
Серная	-//-	7.8	6.3
Азотная	-//-	4.8	4.5
Едкий натр	-//-	-	5.6-6.0
Магний хлористый	-//-	-	1.3
Кальций хлористый	-//-	-	2.2
Натрий хлористый	-//-	-	0.95
Сульфат меди	-//-	-	3.2

Из данных таблицы 1 видно, что полученные иониты обладают достаточно хорошими показателями эксплуатационных свойств.

Синтез олигоэфиров для полиуретановых композиций на основе ряда дикарбоновых кислот под действием микроволнового излучения
Аверьянов Д.Н., Батракова А.В., Самуилов Я. Д, Спиридонова Р.Р, Кочнев А.М., Гнездилов О.И.¹

*Аспирант, студент, д.х.н., профессор, к.х.н., доцент, д.п.н., профессор
Казанский государственный технологический университет, институт полимеров,
Казань, Россия*

E-mail: denisaveryanov@yandex.ru

¹*Старший научный сотрудник лаборатории молекулярной фотохимии Казанский физико-технический институт Казанского научного центра Российской академии наук.*

В настоящее время, в условиях динамичного развития общества, когда темпы его потребления опережают темпы его возможностей, возникает проблема представляющая собой дефицит продукции, дефицит природных ресурсов и энергоресурсов. Начиная с 70-х годов XX века и до сегодняшнего дня, актуальность проблемы энергосбережения во всем мире резко возросла, в результате развившегося нефтяного кризиса и последовавшего за этим сокращения поставок нефти странами ОПЕК. Это в свою очередь сказывается не только на экономике страны, но на экономике химического комплекса, от которого напрямую зависит бюджет государства.

В сложившейся обстановке на химических предприятиях разрабатываются и внедряются энергосберегающие программы для энергоемких реакций. К таким реакциям можно отнести реакции полиэтерификации.

Начиная с 1833 года поликонденсация привлекает к себе неизменно большое внимание. В настоящее время эта область полимерной химии поучила широкое развитие в связи с открытием новых реакций, приводящих к образованию высокомолекулярных соединений. Однако по - прежнему актуальными остаются поиски новых путей поликонденсации и возможностей интенсификации этих процессов [1]. Одним из приоритетных и перспективных методов решения возникшей проблемы является применение микроволнового излучения - нетрадиционного подвода энергии к реакционной системе.

Задачей данных экспериментальных исследований являлись, интенсификация синтеза сложных полиэфирдиолов на основе ряда дикарбоновых кислот двухатомными спиртами под действием переменного электромагнитного поля.

Экспериментальные работы проводились на модернизированной установке, которая предназначена для проведения реакции в условиях микроволнового поля. Был синтезирован ряд полиэфирдиолов с низким содержанием в реакционной массе карбоксильных групп – не более 1 мг КОН/г. Методом определения гидроксильных групп для синтезированных соединений были определены молекулярные массы. Было отмечено существенное снижение времени взаимодействия функциональных групп.

На основании проведенных исследований, были сделаны выводы, что характеристики полиэфиров получаемые в промышленном масштабе соизмеримы с полиэфирами синтезированные под действием переменного электромагнитного поля. Таким образом, применение в качестве источника активации электромагнитной волны в реакциях полиэтерификации является приоритетным направлением в энергосбережении.

Литература

1. Виноградова, С.В. Тенденции развития поликонденсации и конденсационных полимеров / С.В. Виноградова, В.А. Васнев // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. - № 5. – С. 526.

Взаимодействие металлокомплекса порфирина с полиметилметакрилатным радикалом

Александров Е.Д.,¹ Фризен А.К.²

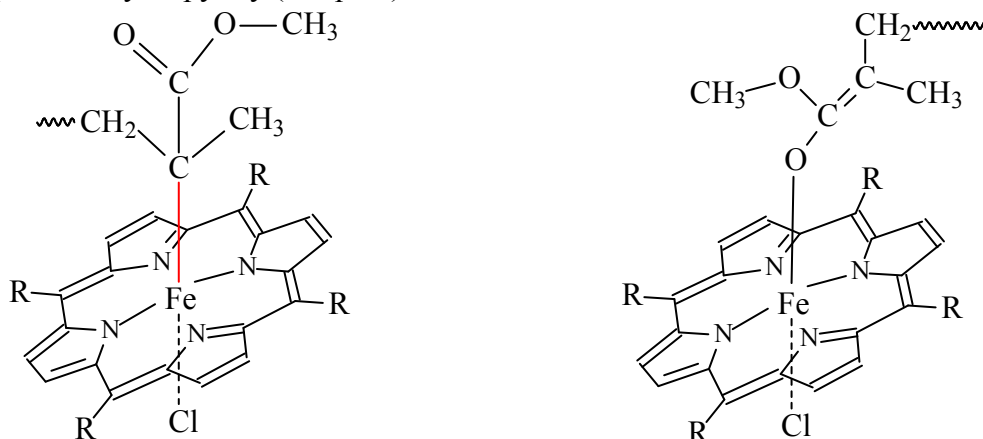
¹Магистрант, ²научный сотрудник, к. х. н.

¹Башкирский Государственный Университет, химический факультет

²Институт органической химии УНЦ РАН, лаборатория синтеза функциональных полимеров, Уфа, Россия

E-mail: friesen@anrb.ru

Полиметилметакрилат (ПММА), получаемый в условиях контролируемой радикальной полимеризации в присутствии металлокомплекса 5,10,15,20-тетракис(3,5-ди-трет-бутилфенил)порфирина (FeClP), имеет улучшенные эксплуатационные характеристики. В частности, он характеризуется повышенным содержанием синдио-звеньев. Предполагают, что FeClP может образовывать комплексы с растущими макрорадикалами и влиять на стадию присоединения мономера. Экспериментальное изучение механизма влияния FeClP на процесс полимеризации затруднено. Для выяснения возможности участия FeClP в элементарных актах роста в настоящей работе предпринято квантово-химическое исследование. С использованием теории функционала плотности приведено квантово-химическое исследование взаимодействия FeClP с ПММА-радикалом. Оптимизацию геометрических параметров всех структур проводили без ограничения на симметрию. Тепловые эффекты реакций (ΔE) рассчитывались в виде разности полных энергий их участников. Для моделирования ПММА-радикала использовали частицу $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ (далее R^*). Показана возможность присоединения R^* к FeClP как через атом углерода, имеющий неспаренный электрон, так и через карбонильную группу (см. рис.).



Рассчитанные значения ΔE позволяют сделать вывод, что второй путь взаимодействия радикала роста с металлокомплексным соединением является энергетически более выгодным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-12043-офи) и фонда Президента РФ по поддержке научных школ (грант НШ 2186.2008.3).

Получение биоразлагаемых смесей хитина и хитозана с синтетическими полимерами под действием сдвиговых деформаций и исследование их свойств

Александян К.В.¹

Студент (магистр)

Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н.

Семенова РАН, Москва, Россия

christinealex@rambler.ru

Создание биоразлагаемых полимерных материалов на основе природных и синтетических полимеров является одним из перспективных путей решения проблемы утилизации полимерных отходов. Наибольший интерес для этих целей представляют природные полисахариды, являющиеся постоянно воспроизводимыми и практически неисчерпаемыми источниками сырья. Одним из перспективных путей создания подобных систем является получение смесей из природного полисахарида хитина, содержащегося в панцирях ракообразных, и его дезацетилированного производного – хитозана с синтетическими полимерами.

В данной работе были исследованы особенности процесса получения двойных и тройных смесей хитина и хитозана (содержание полисахаридов 20:50 мас.%) с полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП) и полиэтиленгликолем (ПЭГ) различной молекулярной массы под действием сдвиговых деформаций и изучены их структура и свойства. Было показано, что смешение этих полимеров в роторном диспергаторе, в котором реализуется принцип совместного воздействия на материал давления и сдвиговых деформаций, в определенных условиях приводит к образованию однородных порошков, несмотря на то, что исходные полисахариды являются неплавкими полимерами. При изучении фракционного состава порошков было обнаружено, что состав фракций примерно соответствует начальному соотношению компонентов смеси. Рентгеноструктурный анализ полученных смесей показал уменьшение величины кристаллических рефлексов, что свидетельствует об аморфизации полимеров в процессе смешения. Исследованием методом ДСК смесей хитина и хитозана с ПЭНП, полученных механическим смешением и смешением под действием сдвиговых деформаций, доказано, что энтальпия плавления смесей, полученных механическим смешением выше. Это является дополнительным подтверждением аморфизации полимеров под действием сдвиговых деформаций. Исследование механических свойств пленок, полученных прессованием порошков, показало, что они обладают достаточно высокими механическими характеристиками. Испытаниями на грибостойкость установлено, что пленки, приготовленные из смеси хитин-ПЭНП при соотношении компонентов 50:50, проявляют максимальную интенсивность развития плесневых грибов, соответствующих 5-балльной оценке по существующей шкале ГОСТ, в то время как пленки, полученные из смеси хитозана с ПЭНП такого же состава, были оценены баллом 1, что, по-видимому, связано с особенностью их морфологии. С целью увеличения биоразлагаемости смесей в качестве третьего компонента в систему был добавлен ПЭГ. Оказалось, что введение ПЭГ действительно приводит к увеличению биоразлагаемости пленок (возрастает до 3 баллов). Результаты исследования пленок после их выдерживании в контейнерах с влажной почвой и при 30°C в течение 5 месяцев свидетельствуют о значительном изменении массы пленок за данный интервал времени, т.е. о наличии биодеструкции.

Литература

1. Васнев В.А. (1997) Биоразлагаемые полимеры // Высокомолек. Соед.. Серия Б. т. 39, № 12, с. 2073-2086.
2. Прут Э.В., Неустойчивость пластического течения и множественное разрушение (измельчение) полимерных материалов, Высокомолек. соед, 1994, 4, 601-607.

¹ Автор выражает признательность д.х.н. Роговиной С.З. за помощь в подготовке тезисов.

Сополимеризация N-винилсукцинимида с бутилакрилатом в триэтил- и трибутиламине

Алексеева Т.С., Сивцов Е.В., Гостев А.И.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт, кафедра химической технологии пластмасс, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Ale-Tatiana@yandex.ru

Сополимеризация N-винилсукцинимида (ВСИ) с бутилакрилатом (БА) ранее была исследована в ряде растворителей, различающихся по полярности, электронодонорной способности, склонности к образованию комплексов и водородных связей: в диметилсульфоксиде (ДМСО), уксусном ангидриде, пиридине. В этой работе в качестве реакционной среды выбраны триэтиламин (ТЭА) и трибутиламин (ТБА).

Была изучена возможность воздействия растворителей – ТЭА и ТБА на химические сдвиги протонов ВСИ и БА в спектрах ^1H ЯМР, которые являются чувствительными к изменению электронного состояния молекул, и по ним можно судить о явлениях, происходящих в изучаемой системе. Наблюдаемые небольшие изменения химических сдвигов свидетельствуют о незначительной поляризации двойной связи мономеров под действием аминов.

Сополимеризация ВСИ с БА в ТЭА и ТБА изучена при общей концентрации мономеров $0.7 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, с использованием динитрила азобисизомаэляной кислоты в качестве инициатора концентрацией $0.0165 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, при 60°C , в атмосфере аргона. Наблюдается значительное замедление реакции по сравнению с полимеризацией в ДМСО, причем в ТБА замедление полимеризации максимальное. Это, по-видимому, связано с комплексообразованием растущих макрорадикалов с аминами, что находится в согласии с большей основностью ТБА по сравнению с ТЭА. Периодически проводился мониторинг реакционной смеси с помощью спектроскопии ^1H ЯМР, что позволило наблюдать за мономерным составом системы. На основании этих данных были получены зависимости брутто и "мгновенных" (между соседними измерениями) составов сополимера от конверсии, из которых методами Езриелева-Брохиной-Роскина (ЕБР) и Келена-Тьюдоша (КТ) были рассчитаны константы сополимеризации ВСИ с БА в ТЭА и ТБА, представленные в таблице в сравнении с другими растворителями.

Таблица 1 – Константы сополимеризации ВСИ (M_1) с БА (M_2) в различных растворителях

Растворитель	Константы сополимеризации, рассчитанные по методу			
	ЕБР		КТ	
	r_1	r_2	r_1	r_2
ДМСО	0.07	2.76	0.07	2.78
УА	0.05	0.94	0.04	0.97
Пиридин	0.26	1.86	0.29	1.86
ТЭА	0.07	2.67	0.07	2.67
ТБА	0.02	1.61	0.05	1.61

На основании найденных значений констант сополимеризации предсказан эффект чередования звеньев в макромолекулах сополимеров ВСИ-БА, полученных при различных составах исходной мономерной смеси на разных конверсиях при проведении процесса в ТЭА и ТБА. В широком диапазоне составов мономерной смеси имеется тенденция к образованию длинных последовательностей, состоящих из звеньев БА, тогда как даже при большом избытке ВСИ входит в полимерную цепь преимущественно в виде одиночных звеньев, окруженных звеньями БА. Следует заметить, что при прочих равных условиях вероятность образования единичных звеньев ВСИ и БА в ТБА выше, и сополимеры, полученные в ТБА обладают более регулярной микроструктурой, хотя максимальный эффект чередования звеньев в обоих растворителях наблюдается при содержании ВСИ в мономерной смеси около 80%.

**Компьютерное моделирование процесса стационарного тушения
фотолюминесценции в смеси сопряженного полимера и энергетического акцептора.
Баринов Алексей Дмитриевич**

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: barinov@physics.msu.ru

В настоящее время активно исследуются устройства, основанные на сопряженных полимерах (СП), такие как солнечные батареи и светодиоды. Это возможно, т.к. СП относятся к классу полупроводников. Преимущества полупроводников на основе СП перед классическими неорганическими полупроводниками заключается в относительно небольшой себестоимости и возможности менять ширину запрещенной зоны с помощью некоторого изменения их химической структуры.

Для работы солнечных батарей необходимо, чтобы экситоны, возникшие при фотовозбуждении, эффективно распались на электрон и дырку. Но сильное кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой в экситоне мешает этому. Хорошо зарекомендовавшим себя способом решения этой проблемы является создание смеси СП и вещества-акцептора. Разность энергий их возбужденных уровней может превзойти энергию связи экситона и делает возможным самопроизвольный распад экситона и последующий переход электрона на акцептор. Благодаря достаточно высокой подвижности разделенных зарядов в такой смеси, они достигают электродов и приводят к появлению фототока.

Ключевым процессом, происходящим в донорно-акцепторной (д/а) смеси, является диссоциация экситона. Она возможна благодаря переносу электрона, происходящему только при непосредственном перекрытии электронных облаков донора и акцептора. Как следствие - радиус такого перехода достаточно мал. Возможен и другой процесс, заключающийся в переносе энергии на акцептор и последующем переходе дырки с акцептора на донор. Кроме того, процесс переноса энергии играет важную роль в миграции экситона внутри д/а смеси, что также способствует диссоциации экситона. Вполне возможно, что процесс переноса энергии с сопряженного сегмента на акцептор играет более важную роль, чем процесс переноса электрона, благодаря большему радиусу действия.

Для исследования д/а смесей существует достаточно простой метод – спектроскопия тушения фотолюминесценции (ФЛ). Тушение ФЛ можно рассматривать как нестационарное, когда изучается временная динамика ФЛ; так и стационарное, когда изучается зависимость интенсивности ФЛ полимера от концентрации акцептора. Вторая методика позволяет измерять зависимость интенсивности ФЛ от концентрации акцепторов в широком диапазоне. Полученные результаты можно аппроксимировать модельной кривой, описывающей наиболее важные процессы, происходящие в д/а смеси; и таким образом проверить её корректность.

В работе [1] построена модель стационарного тушения ФЛ через механизм резонансного переноса энергии, обладающая следующими минусами:

1) Применяется равновероятное пространственное распределение сопряженных сегментов, не учитывающее геометрические размеры молекул и форму сопряженного полимера.

2) Пренебрежение энергией температурных колебаний, то есть исключение возможности перехода экситона на сегмент с более широкой оптической щелью.

В представляемой работе с помощью численного моделирования методом Монте-Карло проверяется влияние указанных факторов на кривую тушения ФЛ. Также получена температурная зависимость тушения ФЛ.

Литература:

[1] С. А. Запуниди and Д. Ю. Парашук, ЖЭТФ 134, 1257 (2008).

Модифицирование отходов изделий из полипропилена, полиэтилена и полистирола как способ их утилизации

Бабаев Марат Сергеевич

Студент

Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия

E-mail: b.marat.c@mail.ru

При химическом модифицировании полимеров происходит изменение их химического строения путём введения в макромолекулы функциональных групп иной природы [1]. В случаях, когда полимерный материал уже имеет форму, удобную для применения (волокно, плёнка и др.), методами химического модифицирования бывает достаточно улучшить лишь характеристики полимерной поверхности, сохранив свойства материалов в объёме, а также форму полимерного материала.

Производство карбоцепных полимеров является наиболее крупномасштабным. Соответственно, закономерно возрастает значимость проблемы утилизации отходов изделий из карбоцепных полимеров, особенно из полипропилена (ПП), полиэтилена (ПЭ) и пенополистирола (ПС). Химическое модифицирование является перспективным способом утилизации отходов полимеров, приводящим к созданию вторичных полимерных материалов. Поэтому представляется целесообразным изучение простых и технологичных методов химического модифицирования отходов изделий из ПП, ПЭ и ПС как метода создания вторичных полимерных материалов.

Ранее нами проведена разработка способа получения волокнистых ионообменных мембран на основе отходов ПП-волокна и ПЭ-плёнки путем их предварительного окисления и последующей прививки цепей полиэлектролитов (полиакриловой кислоты, поли-2-винилпиридина, поли-4-винилпиридина) в водной среде. Разработанный метод получения ионообменных материалов применён для получения гранулированного катионита на основе отходов ПС-крошки, путем их предварительного окисления с образованием гидропероксидных (ГП) групп и последующей прививки цепей полиакриловой кислоты (ПАК) в водной среде в присутствии иницилирующей системы $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ при 70°C . Статическая обменная ёмкость образцов ПС с привитыми цепями ПАК составила $\approx 1,0$ мг-экв/г.

Отходы изделий из карбоцепных полимеров, особенно ПС, являются удобным исходным сырьём для получения катионита, аналогичного катиониту КУ-2. В связи с этим проведено взаимодействие с хлорсульфоновой кислотой (ХСК) как немодифицированных отходов ПП-волокна, ПЭ-плёнки и ПС-крошки, так и модифицированных предварительным окислением и последующим восстановлением образовавшихся на поверхности ГП-групп до гидроксигрупп йодистоводородной кислотой.

Модифицированные окислением отходы ПЭ и ПП в большей степени подвергаются воздействию ХСК и, соответственно, имеют большую статическую обменную ёмкость. Отходы ПС, и модифицированные, и немодифицированные, в изученных условиях сульфатируются и сульфатируются незначительно. Вероятно, данный факт можно объяснить тем, что окисление отходов ПС не приводит к заметному накоплению ГП-групп на поверхности материала, поэтому после восстановления йодистоводородной кислотой концентрация ОН-групп невелика и, соответственно, мала концентрация введённых гидросульфатных групп после обработки ХСК.

Таким образом, поверхностное химическое модифицирование отходов полимерных материалов использовано нами для получения вторичных материалов с ценными практическому применению свойствами.

Литература

1. Филимошкин, А. Г. Химическая модификация полипропилена и его производных / А. Г. Филимошкин, Н. И. Воронин. – Томск, 1988. – 180 с.

Влияние размера частиц на характер разрушения дисперсно-наполненных композитов на основе полиэтилена высокой плотности

Байрамкулова Т.К.¹, Пономарева Н.Р.²

студентка, аспирантка

¹*Российский Химико-Технологический Университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

²*Московский Педагогический Государственный Университет, Москва, Россия*

oserenko@yandex.ru

Полимерные композиционные материалы нашли широкое применение в различных отраслях техники. Широкий ассортимент промышленно выпускаемых полимеров и огромный выбор наполнителей позволяет создавать композиты с необходимым комплексом эксплуатационных свойств. Однако наполнение полимеров дисперсными частицами сопровождается ухудшением деформационных характеристик материалов. Особенно остро эта проблема стоит при разработке композитов на основе термопластичных полимеров. Очень часто они охрупчиваются, т.е. теряют пластичные свойства, при небольших степенях наполнения. Эффект охрупчивания композитов может быть обусловлен как определенными свойствами матричного полимера, так и инициирован крупными частицами наполнителя. Цель работы – исследование влияния размера частиц на процессы порообразования в композитах на основе полиэтилена. Объектами исследования являлись ПЭВП марки F 3802 В и кварцевые частицы сферической формы. Размер частиц: 10-50 мкм, 50-110 мкм и 125-140 мкм.

Было установлено, что разрушение исследованных композитов вне зависимости от размера частиц инициируется порами вида ромба. Однако при использовании наполнителя с размером частиц до 50 мкм материалы во всей области составов сохраняют пластичные свойства и разрушаются на стадии деформационного упрочнения, после распространения шейки. При увеличении размера частиц (50-110 мкм и 125-140 мкм) композиты охрупчиваются, и при определенной концентрации наполнителя изменяется характер деформационного поведения материалов от пластичного к квазихрупкому. При использовании более крупных сфер смена механизма разрушения осуществляется при меньшей степени наполнения. Микроскопический анализ разрушенных образцов показал, что более раннее охрупчивание материалов обусловлено видоизменением образующихся дефектов – от ромбовидных пор к микротрещинам, растущим поперек оси вытяжки образца. Форма образующихся дефектов, направление их роста и концентрация оказывают влияние на деформационно-прочностные свойства композитов в целом.

Необычный механизм полимеризации метилметакрилата в присутствии S,S'-бис(метил-2-изобутират)тритиокарбоната²

Баскаков А.А.

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: black_hobbit@inbox.ru

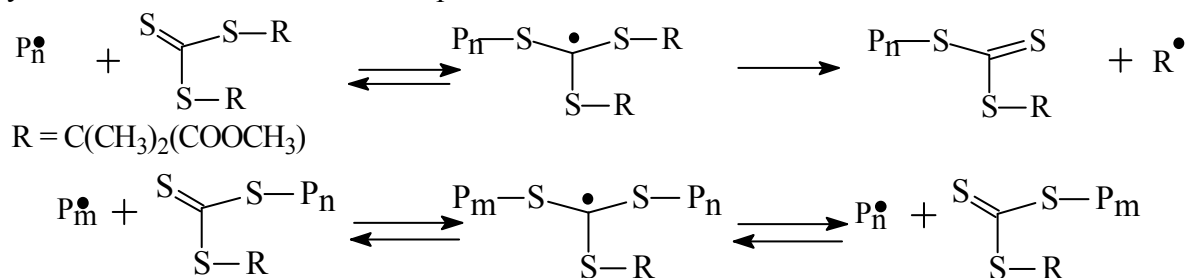
Контролируемая полимеризация метилметакрилата (ММА) с целью получения узкодисперсного полимера заданной молекулярной массы представляет собой важную фундаментальную и практическую задачу.

В настоящей работе для решения этой проблемы была использована псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединение–фрагментация. В качестве ОПЦ-агента использовали S,S'-бис(метил-2-изобутират)тритиокарбонат (МИБК), в качестве инициатора – динитрил азобис(изомасляной кислоты) (ДАК).

Исследование молекулярно-массовых характеристик методом ГПХ показало, что эффективность исходного ОПЦ-агента – МИБК низка, и ее можно охарактеризовать $C_n = 1$. Напротив, полимерный ОПЦ-агент – (полиметилметакрилат)тритиокарбонат ПММАТК обладает значительно более высокой эффективностью в полимеризации, для него характерно $C_n > 100$. При полимеризации ММА в присутствии ПММАТК уже на начальных конверсиях образуется узкодисперсный ПММА ($M_w/M_n \sim 1.2-1.3$), молекулярная масса которого линейно растет с конверсией, что типично для псевдоживой радикальной полимеризации.

Оба ОПЦ-агента – МИБК и ПММАТК – практически не влияют на начальную скорость полимеризации, что, по-видимому, связано с низкой концентрацией радикальных интермедиатов. Однако их введение обеспечивает снижение гелевого эффекта.

ОПЦ-полимеризация в случае симметричных тритиокарбонатов обычно протекает по трехстадийному механизму; в результате тритиокарбонатная группа расположена в центре макромолекулы. В ходе полимеризации ММА в присутствии МИБК тритиокарбонатная группа расположена на конце цепи. Это было подтверждено двумя независимыми экспериментами: 1) нагреванием раствора ПММАТК в бензоле в присутствии избытка ДАК и 2) обработкой ПММАТК NaBH_4 с последующей защитой образовавшейся меркапто-группы реактивом Элмана. Проведенный эксперимент позволил предложить двухстадийный механизм полимеризации:



² Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00269).

**Синтез и особенности структуры неионогенных и ионогенных сферических щеток
декстран-полиакриламид
Безуглый Н.Ю., Конько Ю.В.**

*Аспирант II года, Студент IV курса
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
Химический факультет, Киев, Украина
E-mail: nikolay_bezugliy@ukr.net*

Получение полимеров нелинейной архитектуры является важной и интенсивно развивающейся областью полимерной химии. Свойства таких соединений определяются не только их химической природой, но также структурными и термодинамическими факторами. Наличие заряда на полимерных цепях приводит к появлению дополнительных факторов (рН, ионная сила и т.д.), которые повышают лабильность внутримолекулярной структуры таких соединений. Разветвленные полимеры являются не только интересными объектами фундаментальных и теоретических исследований, но и перспективными технологическими материалами, в частности, могут быть значительно более эффективными по сравнению с линейными полимерами для регулирования стойкости дисперсных систем и использоваться в процессах очистки воды. Большое значение приобретает изучение молекулярной структуры таких соединений в растворе и ее оптимизация для решения конкретных технологических задач.

Методом радикальной сополимеризации с использованием для инициирования окислительно-восстановительной системы $\text{Ce}^{(\text{IV})}/\text{HNO}_3$ было синтезировано ряд привитых сополимеров декстран-полиакриламид с разным расстоянием между прививками. Сополимеры были охарактеризованы методами гель-проникающей хроматографии (с рефрактометрическим детектором и детектором упругого рассеяния света) и вискозиметрии. На основании анализа молекулярных параметров образцы можно рассматривать как сферические щетки с полисахаридным ядром и акриламидной короной. Показано, что компактность полимерных щеток (R^2/M_w) зависит от расстояния между прививками, которое определяет их конформацию: «грибоподобную» или «червеподобную» (Kutsevol et al. *Polymer* 2006 47 2061 “*Solution properties of Dextrane-Polyacrylamide graft copolymers*”).

Для получения ионных образцов был проведен щелочной гидролиз синтезированных полимеров. Показано, что степень конверсии зависит от исходной внутримолекулярной структуры неионогенной полимерной щетки, то есть определяется доступностью функциональных групп для гидролизующего агента.

Результаты исследований открывают перспективу для создания водорастворимых полимерных щеток определенной структуры, которые могут использоваться как полимерные матрицы при разработке наноразмерных каталитических систем.

Редокс-свойства лигнинов недревесных растений *Rhodiola rosea* и *Serratula coronata*

Белый В.А.

младший научный сотрудник

г. Сыктывкар, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения

Российской академии наук

E-mail: skeyling@yandex.ru

Лигнины недревесных растений отличаются от лигнинов хвойных и лиственных пород древесины содержанием функциональных групп, соотношением мономерных фрагментов гваяцильного, сиригильного и *n*-кумарового типов, а также макромолекулярными характеристиками. Все перечисленные факторы, несомненно, влияют на реакционную способность природных лигнинов, в связи с этим обстоятельством необходимо проводить сравнительные исследования лигнинов различного происхождения. В качестве критерия реакционной способности лигнина в реакциях окисления-восстановления в работе [1] предлагается использовать эффективный потенциал (E^*), определяемый методом косвенной редоксметрии.

В данной работе определена величина эффективного потенциала лигнинов недревесных растений родиолы розовой *Rhodiola rosea* L. (ДЛР) и серпухи венценосной *Serratula coronata* L. (ДЛС). Лигнины были выделены диоксановым методом. Расфракционированы методом дробного осаждения. Молекулярные массы фракций определены гидродинамическими методами. Величины «эффективных потенциалов» определялись с использованием окислительно-восстановительной системы-медиатора – ферроцианид/феррицианид калия в среде 0,01М NaOH.

В результате исследования было определено, что значение эффективного потенциала плавно возрастает к более высокомолекулярным фракциям до 800 мВ как в образце ДЛР, так и ДЛС. Этот факт свидетельствует о влиянии макромолекулярных характеристик лигнина на его редокс-активность. Близкие значения E^* низкомолекулярных фракций образцов ДЛС и ДЛР (750~775 мВ) свидетельствует о схожей природе реакционных центров исследованных лигнинов. На рисунке представлена функциональная зависимость вида $E^* = f(\ln MM)$ для фракций препарата ДЛС

которая имеет линейный характер со значением коэффициента корреляции (0,91). Математически данная зависимость выражается уравнением:

$$E^* = 22,3 \ln MM + 569 .$$

Таким образом, установлены эффективные потенциалы лигнинов недревесных растений *Rhodiola rosea* и *Serratula coronata*, определено, что большей реакционной способностью в реакциях окисления-восстановления обладают макромолекулы с меньшей молекулярной массой. Установлен характер зависимости значения эффективного потенциала лигнинов от молекулярной массы.

Литература

1. А.М. Айзенштадт, М.В. Богданов, К.Г. Боголицын, и др. (2000) Оценка реакционной способности препаратов лигнина // Лесной журнал. Изв. высш. учеб. заведений. №5-6. С. 145–151.

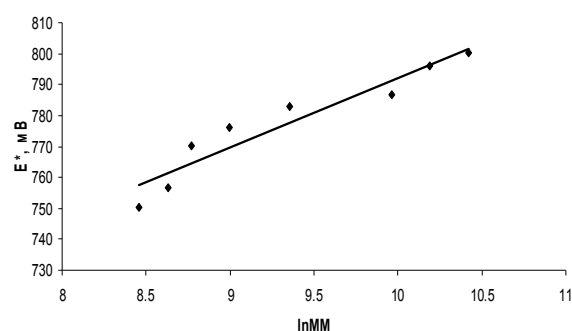


Рисунок – Влияние молекулярных свойств лигнина ДЛС на эффективный потенциал

Перспективы контролирования реакций ограничения роста полимерных цепей (РОПЦ) в процессах катионной полимеризации углеводородных мономеров.

Бельдинский Л.А.³

Младший научный сотрудник кафедры "Химия и технология высокомолекулярных соединений" имени С.С. Медведева

Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: Leonidbeld@gmail.com

Одна из фундаментальных проблем катионной полимеризации углеводородных мономеров (КПУМ) – осуществление четко контролируемого синтеза полимеров типа $R\sim(Y)_m$, являющихся по сути полимерными аналогами инициаторов процесса RY_m , в присутствии соинициаторов – металлосодержащих кислот Льюиса (КЛ или MtY_n), где R – основа моно- или полифункционального инициатора (в данной работе при $m=1\div 3$ R – бензольное ядро для моно-, ди- или трибензилгалогенидов); Y – галогены (-F, Cl, Br или I); Mt – металлы, образующие "сильные КЛ" (SLA) (Al или Sb(V)) или "слабые КЛ" (WLA) (Ti, V или Sb (III)). Принципиально задача решается проведением КПУМ при температурах (Т) ниже $-70^{\circ}C$ в случае реализации механизма "живых полимерных цепей" (LPC), т.е. при полном отсутствии РОПЦ. Для систем с участием SLA процессы LPC были реализованы впервые ~ 20 лет назад на кафедре "Синтез полимеров" МИТХТ им. М.В. Ломоносова, что открывало новые перспективы для практики по сравнению с катализаторами на основе WLA, предложенных группой Дж. Кеннеди (Акрон, США).

Варьирование параметра "m" в молекуле RY_m позволяет синтезировать по механизму LPC широкий спектр как гомополимеров, так и ди- или триблоксополимеров с концевыми функциональными группами $\sim Y$ линейной или звездообразной структуры, обладающих рядом уникальных свойств (в данной работе мономерами (M) являлись изобутилен, стирол и α -метилстирол). Однако, технологически процессы LPC реализуются, как правило, в очень жестких и определенных условиях, что резко ограничивает их применение на практике до настоящего времени. В реальных системах реакциям роста сопутствуют такие РОПЦ, как реакции передачи и обрыва цепи (РПЦ и РОЦ), интенсивность которых зависит от температурного режима, диэлектрических и сольватирующих свойств среды (S) (в данной работе S – алифатические, ароматические растворители или галогенсодержащие углеводороды), природы противоиона (MtY_{n+1}). В результате протекания РОПЦ образуются "мертвые полимерные цепи" с концевыми виниловыми группами $\sim C=C$. В настоящей работе в рамках новых представлений о механизме КПУМ рассмотрены факторы, способствующие реализации РОПЦ в полимеризационных системах с различными по природе RY , MtY_n и S, варьируемыми соотношениями $[M]_0/[RY]_0$, $[M]_0/[MtY_n]_0$ и $[MtY_n]_0/[RY]_0$. Полученные кинетические результаты, а также данные исследования макромолекулярных характеристик полимерных образцов и структуры их головных и концевых групп позволили выявить как специфику механизмов РПЦ и РОЦ, так и разграничение условий их протекания.

Для контроля РОПЦ или достижения полного их отсутствия (процесс LPC) нами были применены следующие инновационные идеи – варьирование природы противоиона при комплексовании SLA с различными электронодонорными соединениями (ЭД); точечные добавки ЭД или электроноакцепторных соединений в полимеризационную систему; гибкий порядок ввода компонентов катализатора, добавок и мономера по ходу процесса. Для некоторых систем была показана возможность смягчения температурного режима в условиях отсутствия РОПЦ. Те же приемы применимы и для регулирования структуры концевых групп $\sim C=C$ (экзо- или эндоформ) в процессах при температурах выше $-50^{\circ}C$ при интенсивном протекании РПЦ, что позволяет синтезировать форполимеры с повышенным содержанием "экзоформы" для их дальнейшей модификации.

³ Автор выражает признательность ст. научн. сотр., к.х.н. Несмелову А.И. за помощь в подготовке тезисов.

Аддитивная и метатезисная полимеризация кремнийзамещенных норборненов и их аналогов

Бермешев М.В.¹, Грингольц М.Л.¹, Казьмин А.Г.², Финкельштейн Е.Ш.¹

Аспирант 3 года обучения

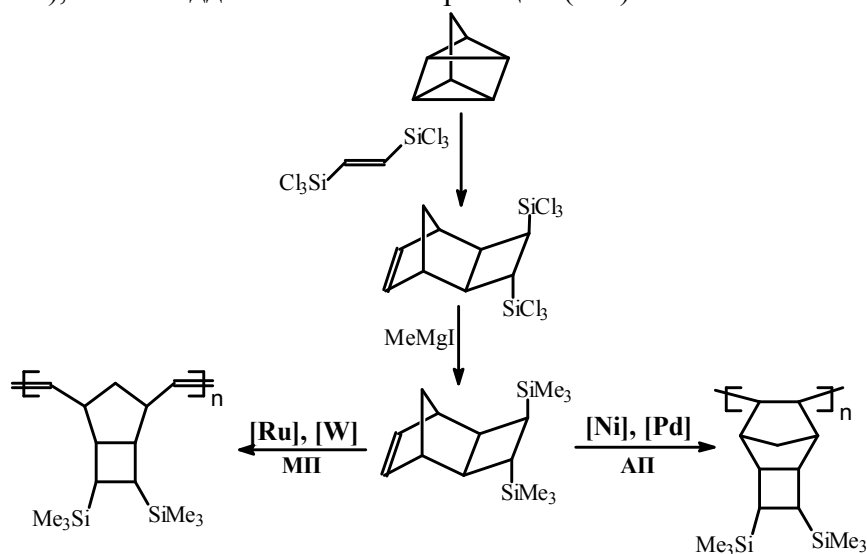
¹Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²ФГУП ГНЦ Научно-Исследовательский Физико-Химический Институт им. Л.Я.Карпова, Москва, Россия

E-mail: bmv@ips.ac.ru

Ранее нами было показано, что синтез и полимеризация кремнийсодержащих норборненов и норборнадиенов является перспективным подходом к конструированию полимерных молекул с разнообразной структурой и свойствами. Особый интерес представляют полинорборнены, содержащие $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -заместители, существенно улучшающие их газоразделительные и адгезионные свойства [1,2]. Выявив в предыдущих исследованиях [2] некоторые важные корреляции структура полимера - мембранные свойства, мы пришли к выводу, что наиболее интересными представляются аддитивные полимеры на основе бис(триметилсилил)-производных норборнена. Однако соответствующие 5,5- и 5,6-бис(триметилсилил)норборнены оказались неактивными в аддитивной полимеризации.

В данной работе, мы применили новый подход для синтеза кремнийзамещенных мономеров. С помощью реакции [2+2] циклоприсоединения был получен ряд моно- и бис-(триметилсилил)трициклононенов, проявивших высокую активность как в метатезисной (МП), так и в аддитивной полимеризации (АП).



Исследована метатезисная и аддитивная полимеризация и сополимеризация синтезированных новых мономеров. Аддитивная гомо- и сополимеризация кремнийсодержащих трициклононенов были осуществлены в присутствии различных Ni и Pd содержащих каталитических систем. На W- и Ru-содержащих катализаторах получены метатезисные моно- и бис- кремнийзамещенные полинорборнены и политрициклононены с различным содержанием цис- и транс- двойных связей. Выходы как аддитивных, так и метатезисных полимеров достигали 98-99%. Полученные полимеры охарактеризованы ЯМР, ИК спектроскопией, ГПХ, ДСК и другими методами.

В докладе также обсуждаются измеренные параметры газопроницаемости синтезированных аддитивных и метатезисных полимеров, а также проводится их сравнение с ранее полученными в нашей лаборатории и описанными в литературе.

Литература

1. E.Finkelshtein et al. (2006) // J.Mol.Cat.A:Chemical, v. 257, p. 9.
2. E.Finkelshtein et al. (2006) // Macromolecules, v. 39, p. 7022.

Исследование сорбционных свойств сополимеров акрилового ряда

Борисевич Анна Александровна

Старший лаборант

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, лаборатория структурно-морфологических исследований, Москва, Россия

E-mail: delphine_07@mail.ru

Все аморфные полимеры в зависимости от сорбированного количества воды (при комнатной температуре и давлении насыщенных паров) подразделяют на три группы: гидрофильные, гидрофобные и промежуточные (слабо набухающие).

Как правило, гидрофильными являются полимеры, содержащие в структуре мономерных звеньев полярные группировки: гидроксильные, карбоксильные, амидные, сульфогруппы, сложноэфирные и т.п. Степень набухания таких полимеров в указанных выше условиях достигает 10 и более мас. %. Гидрофобные полимеры сорбируют 1 – 2 мас.%, а для «слабо набухающих» полимеров этот показатель варьируется от 3 до 5 мас. %.

В последние годы в полимерном материаловедении большое внимание уделяется изучению сорбционной способности сложных по строению материалов: смесей полимеров, статистических и блок-сополимеров, в которых чередуются гидрофильные и гидрофобные звенья. Особый интерес представляет изучение сорбционных свойств сополимеров акрилового ряда, которые находят широкое распространение в качестве материалов медицинского назначения.

В качестве образцов были использованы акриловые сополимеры типа Eudragit марок L100, L100-55, S100, E100, RL100, RS100 различного состава и строения в виде порошков и гранул марок L100, L100-55, S100, E100, RL100, RS100. Перед проведением экспериментов все образцы высушивались в эксикаторе, наполненным хлоридом калия, до достижения ими постоянной массы. Сорбционные измерения проводили также эксикаторным методом по интервальной методике в диапазоне относительных влажностей от 40 до 95%.

Установлено, что все кинетические кривые интервальной сорбции, измеренные при различных относительных влажностях, относятся к псевдонормальному типу. Дополнительными экспериментами, связанными с определением модуля упругости набухшего материала, было показано, что в процессе сорбции во всем интервале влажностей образцы находятся в стеклообразном состоянии.

По равновесным значениям сорбционной емкости построены изотермы сорбции. Показано, что все изотермы имеют вогнутый или слабо выраженный S-образный характер. Максимальная сорбционная емкость Eudragit изменяется в интервале от 4 до 12% мас. т.е. по этому параметру исследованные сополимеры могут быть отнесены классам промежуточному и гидрофильному.

Наибольшей сорбционной способностью обладает Eudragit L100, имеющий в своей структуре карбоксильную и сложноэфирную группировки. Наименьшей сорбционной емкостью характеризуется Eudragit RS100, несмотря на то, что в состав цепи входит мономерные звенья хлорид 2-триметиламиноэтилметакрилата.

Изотермы проанализированы в рамках концепции Ван Кревелена. Расчетные значения гидратных чисел сопоставлены с теоретическими. Отмечено, что рассчитанные методом групповых вкладов и экспериментально найденные изотермы совпадают, когда в составе цепей сополимеров отсутствуют карбоксильные группы. Некоторое отклонение в меньшую сторону наблюдается для образцов L100 и L100-55.

Для объяснения экспериментальных данных привлечены представления об осмотических вкладах в сорбционную емкость стеклообразных сорбентов, связанных с сеткой водородных связей, проявляющейся в значениях модулей упругости.

Синтез и оптические свойства олигоарилсиланового дендримера⁴

Борисова М.С.^{1,2}, Борщев О.В.², Луносов Ю.Н.²

Студентка естественно-географического факультета

¹Липецкий государственный педагогический университет, Липецк, Россия

²Институт синтеза полимерных материалов им. Ениколопова РАН, Москва, Россия

E-mail: marinaborisova2006@rambler.ru

Ранее в нашей лаборатории был синтезирован ряд олиготиофенсилановых дендримеров, содержащих различные олиготиенильные фрагменты в составе макромолекул. Исследование оптических свойств таких структур показало, что они обладают эффектом «молекулярной антенны», означаемом, что энергия света поглощается внешними группами (донорами), эффективно передается на внутренние фрагменты (акцепторы) и переизлучается ими [1]. Однако эффективность люминесценции таких молекул была недостаточно высока и определялась квантовым выходом акцептора - тиофена (10%). Из литературных данных известно, что фенилтиофеновые олигомеры обладают более высоким квантовым выходом, чем чисто тиофеновые. Поэтому целью настоящей работы явился синтез и изучение оптических свойств нового олигоарилсиланового дендримера 1, содержащего в своей молекуле внутренние 1,4-фениленбитиофеновые фрагменты (Рис. 1).

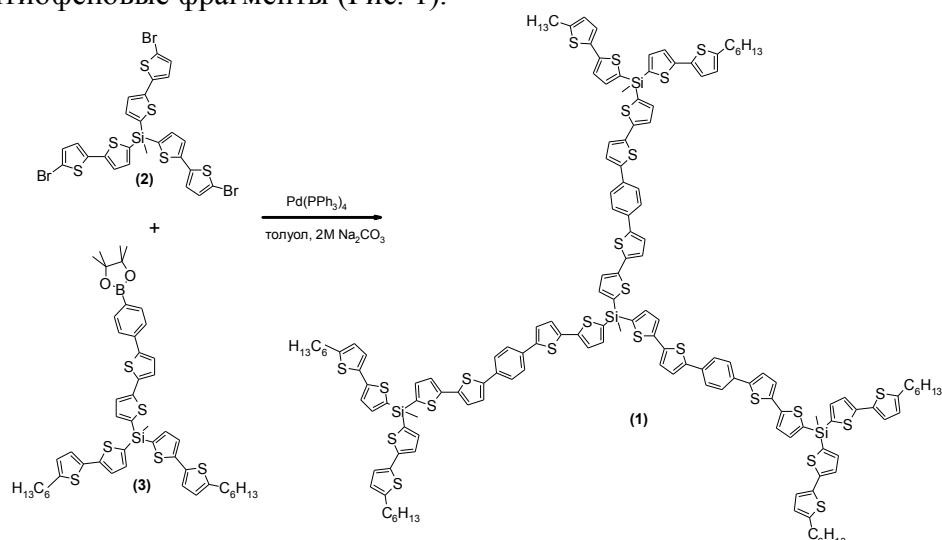


Рис 1. Схема синтеза олигоарилсиланового дендримера.

Для получения денного дендримера использовалась комбинация реакций металлоорганического синтеза в условиях Кумады и Сузуки, которые хорошо зарекомендовали себя при синтезе битиофеновых дендримеров [2]. На первом этапе были получены трехфункциональный битиофенсилановый центр (2) и борорганическое производное олигоарилсиланового монодендрона (3). Затем эти соединения вступали в реакцию металлоорганического синтеза в условиях Сузуки с образованием дендримера 1. В докладе будут рассмотрены синтез полученного дендримера, а также особенности специфической дендритной архитектуры для регулирования оптических свойств фазового поведения полученного из него функционального материала.

Литература.

1. Y.N. Luponosov, S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, O.V. Borshchev, E.A. Shumilkina, A.M. Muzafarov, Chemistry of Materials, 2009, v. 21, No. 3, p. 447-455.
2. С.А. Пономаренко, А.М. Музафаров, О.В. Борщев, Е.А. Водопьянов, Н.В. Демченко, В.Д. Мякушев, Известия Академии Наук. Серия химическая 2005, № 3, с. 673-679.

⁴ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта РФФИ № 03-07-01037а и Федерального агентства по науке и инновациям (Госконтракт № 02.513.11.3382).

Синтез и исследование привитых полимерных слоев на поверхности алюминия

Брюзгин Е.В.⁵

Аспирант химико-технологического факультета

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

E-mail: viskositat@vstu.ru

Значительный интерес к синтезу на поверхности твердых тел привитых полимерных слоев связан со специфическими свойствами таких поверхностно-модифицированных материалов. Привитые полимерные слои могут придавать поверхности устойчивость к загрязнению, способность к самоочищению или несмачиванию, реагировать на изменения условий окружающей среды, а также могут обладать антистатическими, бактерицидными свойствами. Закрепление на поверхности металлов, в частности алюминия, привитых полимерных цепей различной природы позволит настраивать необходимые характеристики на границе раздела фаз.

Модифицирование поверхности алюминия проводили методом поверхностно-инициированной радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP). Использовали образцы конструкционного алюминия ($\omega(\text{Mg}) = 6\%$) – Al_k и чистого алюминия ($\omega(\text{Al}) = 99,9\%$) – $\text{Al}_ч$ в виде пластинок прямоугольной формы 30 x 10 мм. В качестве инициаторов привитой полимеризации методом ATRP на поверхности алюминия использовались: дихлор(3-хлорпропил)метилсилан, монохлоруксусная кислота и 3-хлорметилбензойная кислота. Полимеризацию диаллилдиметиламмоний хлорида (ДАДМАХ), N,N,N-триметилоксиэтилметакрилоиламмоний метилсульфата (ДМАЭМА•ДМС), акриламида (АА) и *n*-бутилакрилата (БА) проводили в водной или спиртовой среде. В качестве катализатора использовали хлорид или бромид меди (I) и лиганды бипиридин или пентаметилдиэтилентриамин. Поверхности, модифицированные катионными полиэлектролитами ПДМАЭМА•ДМС и ПДАДМАХ, обрабатывали растворами додецилсульфата натрия (ДДС) или анионного полиэлектролита (АП) - поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфокислоты.

Модифицированные поверхности исследовали методом гравиметрии и измерениями равновесного угла смачивания (θ). Исходные поверхности Al_k и $\text{Al}_ч$ характеризовались углами смачивания 81° и 58° соответственно. Придание поверхности гидрофильных свойств возможно путем привития ПДАДМАХ, ПАА и ПДМАЭМА•ДМС, которые характеризуются углами смачивания $\theta \sim 20^\circ, 30^\circ$ и 35° соответственно.

Получение поверхностей, обладающих большими краевыми углами смачивания ($\theta > 90^\circ$), возможно двумя способами: привитием гидрофобных полимерных цепей или путем обработки привитого полиэлектролитного слоя противоположно заряженным модификатором. В результате привития к поверхности гидрофобного ПБА возможно гидрофобизировать поверхность до $\theta > 105^\circ$. В результате обработки поверхностей с привитыми ПДАДМАХ и ПДМАЭМА•ДМС раствором ДДС образуются амфифильные полимер-коллоидные комплексы, придающие поверхности углы смачивания $\theta \sim 119-134^\circ$ и $\theta \sim 93-114^\circ$ соответственно. После взаимодействия АП с закрепленными ПДАДМАХ и ПДМАЭМА•ДМС угол смачивания поверхностей увеличивается на $18-22^\circ$.

Литература

1. Лисичкин Г.В. (2003) Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит.
2. Matyjaszewski, K., Xia, J. (2001) Atom transfer radical polymerization // Chem. Rev., 101, N 9, p. 2921-2990.
3. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. (2008) Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии, Т. 77, Вып. 7, С. 619-638.
4. Luzinov I., Minko S., Tsukruk V.V. (2004) Adaptive and responsive surfaces through controlled reorganization of interfacial polymer layers // Prog. Polym. Sci., 29, p. 635-698.

⁵ Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Навроцкому А.В. за помощь в подготовке тезисов.

Растворимость и взаимодиффузия в системах полисульфоны – эпоксидные олигомеры

Будылин Н.Ю., Шапагин А.В., Чалых А.Е.

аспирант ИФХЭ им. Фрумкина, м.н.с.

*Институт физической химии и электрохимии РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31
budylin_nikita@mail.ru*

Методами оптической лазерной интерферометрии (ОДА-3) и электронной сканирующей микроскопии (Jeol 6490 LV) с рентгеноспектральным микроанализом (Eutex) проведено комплексное исследование структуры, растворимости и взаимодиффузии в системах эпоксидный олигомер – полисульфоны.

В качестве объектов исследования использовали эпоксидный олигомер ЭД-20 и полисульфоны (ПСФ) различных молекулярных масс (от 3700 до 12500) с гидроксильными концевыми группами. Дополнительно проведены исследования трансляционной подвижности в системах ЭД – ПС различных молекулярных масс.

Установлено, что смеси дианового эпоксидного олигомера с полисульфонами в широком диапазоне молекулярных масс в исследуемом диапазоне температур (20 – 220 °С) частично совместимы и характеризуются фазовыми диаграммами с ВКТС.

Показано, что самопроизвольное смешение компонентов подчиняется чисто диффузионным закономерностям. Построены концентрационные, температурные и молекулярно-массовые зависимости коэффициентов взаимодиффузии. Рассчитаны кажущиеся энергии активации диффузии. Установлено, что молекулярная масса ПСФ оказывает влияние на коэффициент диффузии только при высоких концентрациях диффузанта. Результаты исследований сопоставлены с данными по само- и взаимодиффузии расплавов эпоксидных олигомеров в растворах ЭО с ПС.

Установлено, что системы с содержанием ПСФ от 2 до 15% и отверждённые при различных температурах характеризуются структурой типа “матрица - включения”. Проанализирован элементный состав фаз. Прослежена зависимость температуры отверждения и концентрации ПСФ на распределение фазовых частиц по размерам. Определено влияние диаграммы фазовых состояний и коэффициентов взаимодиффузии на выбор отверждающихся смесей на температурно-концентрационном поле диаграммы с целью получения композиционных материалов с заданной фазовой структурой.

Модификация композиций на основе хлорсульфированного полиэтилена аминосодержащими соединениями

Булгаков А.В.

Аспирант

*Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного
технического университета, Волжский, Россия*

E-mail: BULGAKOFF1985@yandex.ru

Исследована возможность модификации композиций на основе хлорсульфированного полиэтилена аminosодержащими соединениями с целью повышения адгезионных свойств.

В последнее время в связи с созданием новых технологий значительно возрос интерес к полимерам, обладающим повышенной стойкостью к действию химических реагентов, огня и погодных условий.

Большинству этих требований отвечает хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ), который применяется для покрытий, грунтовок, эмалей, герметиков и клеевых составов. В связи с этим, разработка рецептур композиций на основе хлорсульфированного полиэтилена с повышенными адгезионными показателями к различным подложкам является актуальным.

В ходе работы изучалось влияние природы и содержания модифицирующих добавок на основе глицидилового эфира метакриловой кислоты и анилина на адгезионные свойства композиций на основе ХСПЭ.

В качестве объекта исследования использовались 20%-ные растворы ХСПЭ в толуоле. Для модификации композиций применялись аminosодержащие соединения на основе глицидилового эфира метакриловой кислоты и анилина. Модификация макромолекулы ХСПЭ разработанными промоторами адгезии подтверждена Фурье-спектральными исследованиями. Адгезионные показатели композиций исследовались на стандартных вулканизатах на основе различных каучуков.

На основании полученных данных были проведены комплексные исследования влияния типа и содержания промоторов адгезии на прочность клеевого крепления вулканизатов на основе различных каучуков.

Следует отметить, что в большинстве случаев зависимость между величиной адгезионной прочности и содержанием в композиции функциональных групп, как правило, имело экстремальный характер.

В результате проведенных исследований установлено, что введение аminosодержащих промоторов адгезии в незначительных количествах, порядка 0,5 – 3,0% от массы клея, в композиции на основе ХСПЭ, позволяет достичь высоких прочностных показателей клеевого крепления вулканизатов на основе различных каучуков, в сравнении с широко известными товарными клеями на основе полихлоропрена серии 88.

Мы предполагаем, что причиной повышения адгезионных показателей исследованных композиций является увеличение концентрации полярных групп при введении в состав указанных модификаторов. Модификация макромолекул ХСПЭ способствует увеличению их подвижности и более глубокой диффузии отдельных участков во внутренние слои вулканизата, что приводит к упрочнению клеевого крепления. Кроме того, по данным сканирующей электронной микроскопии модифицированная пленка ХСПЭ имеет более развитую поверхность, что, по-видимому, связано с повышением полярности, а следовательно, и подвижности макромолекулы пленкообразующего полимера.

Таким образом, применение разработанных композиций в качестве клеевых составов и покрытий позволит получать конструкционные изделия с повышенной адгезионной прочностью.

Полимеризация стирола в присутствии бискатехолатных комплексов германия и олова

Ваганова Людмила Борисовна

аспирант

Научно-исследовательский институт химии ННГУ им. Н.И.Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: kelen@ichem.unn.ru

Использование металлоорганических соединений различного состава как регуляторов роста цепи открывает широкие возможности для моделирования полимеризационных процессов по «живому» механизму [1]. При этом внимание исследователей сосредоточено, преимущественно, на комплексах переходных металлов. Регулирующая способность соединений непереходных металлов остается малоизученной.

Целью данной работы было изучение особенностей полимеризации стирола (СТ), инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК), в присутствии бискатехолатных комплексов германия(IV) и олова(IV). В качестве объектов исследования выбраны дитетрагидрофуранаты бис-(3,6-ди-трет-бутилкатехолато)-германия(IV) ($\text{Cat}_2\text{Ge}^*2\text{TGF}$), бис-(3,6-ди-трет-бутилкатехолато)-олово(IV) ($\text{Cat}_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$) и бис-(3,6-ди-трет-бутил-4-метоксикатехолато)-олово(IV) ($(\text{MeOCat})_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$).

Интерес к подобным соединениям вызван уникальной способностью катехолатного лиганда к обратимым реакциям одноэлектронного окисления-восстановления, что позволяет комплексам металлов на их основе вступать в обратимые реакции присоединения с органическими радикалами [2, 3] с образованием на промежуточной стадии относительно стабильных *o*-семихинолятных производных.

Установлено, что наличие добавок $\text{Cat}_2\text{Ge}^*2\text{TGF}$, $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$ и $\text{Cat}_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$ значительно замедляет процесс полимеризации СТ в интервале температур 70-110°C и увеличивает время достижения высоких степеней превращения.

При 70°C указанные бискатехолаты служат, преимущественно, ингибиторами полимеризации: предельная конверсия СТ не превышает 30-40%. Молекулярная масса (ММ) и коэффициенты полидисперсности (КП) полиСТ, синтезируемого в присутствии бискатехолатных комплексов, не отличаются от аналогичных параметров для полиСТ, полученного обычной радикальной полимеризацией на ДАК в тех же условиях.

Повышение температуры до 90°C позволяет провести полимеризацию СТ без гелевого эффекта, при этом зависимости среднечисленных ММ от конверсии носят линейный характер, а КП несколько понижаются. Образующиеся *in situ* в присутствии $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$ *o*-семихинолятные производные наиболее стабильны, поэтому регулируемая полимеризация СТ возможна даже при 110°C.

На основе макроинициаторов, синтезированных в присутствии бискатехолатных комплексов при температурах 90-110°C, осуществлена пост-полимеризация СТ (макроинициатор получен на $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$), а также проведен синтез блок-сополимеров СТ с ММА (макроинициатор получен на $\text{Cat}_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$, [4]).

Литература

1. Matyjaszewski, K. et al. (2007) Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives // *Progress in Polymer Science*, V.32, p.93–146.
2. Пискунов, А.В. и др. (2006) Фиксация свободных радикалов дифенилкатехолатными комплексами олова // *Координационная химия*, Т.32, №3, с.181-187.
3. Разуваев, Г.А. и др. (1984) О механизме гомолиза связи М-С в элементоорганических *o*-семихинонах IVБ группы // *Известия АН СССР, Серия химическая*, №9, с.2098-2105.
4. Ваганова, Л.Б. и др. (2008) Синтез гомополимеров и блок-сополимеров метилметакрилата и стирола в присутствии бис-(3,6-ди-трет-бутилкатехолато)-олово(IV) дитетрагидрофураната // *Высокомолекулярные соединения*, Т.50А, №2, с.260-267.

Исследование оптимальных условий сополимеризации ароматических изоцианатов с органоциклоксанами

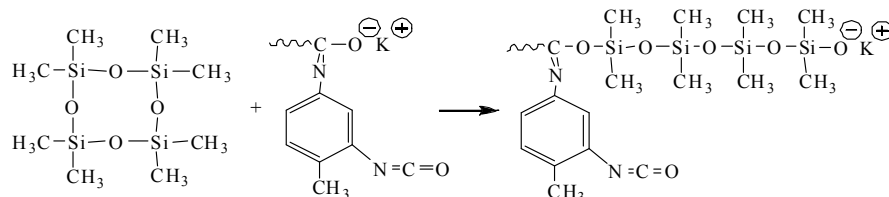
Ваганова Гузалия Ильгизовна
магистр

Казанский государственный технологический университет, К. Маркса, 68, 420015,
Казань, Россия

E-mail: rain2114@yandex.ru

Известно, что макромолекулы полиорганосилоксанов сворачиваются в спираль, во внутреннюю сферу которой направлены углы связей атомов кислорода. Особенности конформации макроцепей делают маловероятной возникновение флуктуационной пространственной полимерной сетки. В результате когезионные взаимодействия силоксановых полимеров оказываются крайне низкими.

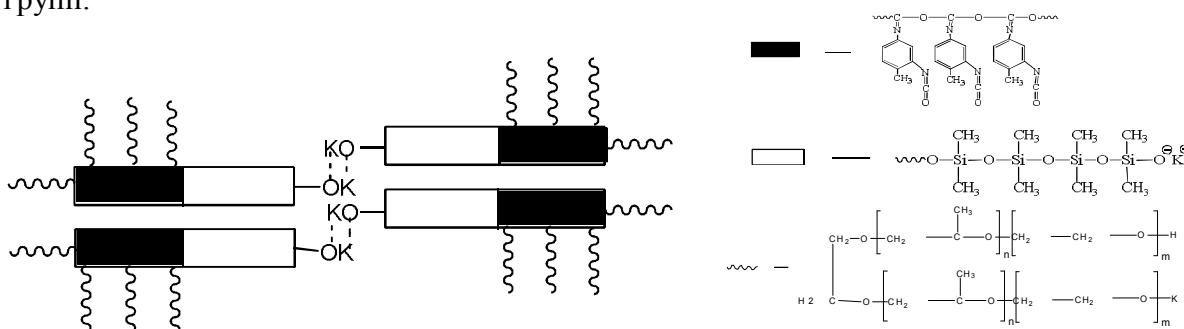
Нами были проведены реакции получения блок-сополимеров, в результате которых силоксановая спираль разворачивается и остается в таком положении за счет физических связей.



Нами были исследованы физико-механические свойства сополимеров в зависимости от реакционных условий (температура синтеза и отверждения, концентрация реагентов в толуоле) при заданном мольном соотношении исходных реагентов в системе [лапрол 4202 (ЛК) – 2, 4 толуилеңдиизоцианат(ТДИ) – октаметилтетрациклоксан(Д₄)], которое составляло 1:15:15.

Были рассмотрены два варианта температурных условий формирования пленочного материала на основе [ЛК]:[ТДИ]:[Д₄] = 1:15:15. Для изучения влияния температурных условий синтеза на свойства образующихся сополимеров, формирование пленок проводили при температуре, соответствующей температуре самого синтеза.

Анализ полученных результатов позволил сделать следующее заключение. При отверждении образцов при комнатной температуре наиболее полно реализуются условия для формирования ассоциативных взаимодействий концевых калий-силоксанолятных групп.



Для максимальной реализации прочностных свойств при получении блок-сополимеров необходимо соблюдать режим отверждения. При низких температурах формируются ассоциаты калий-силоксанолятных групп, придающие полимеру высокий модуль и высокую прочность, последующее повышение температуры позволяет реализоваться реакциям уретанообразования по изоцианатным группам орто-положения. В результате чего проявляется высокая эластичность и возрастает вклад в прочностные свойства блок-сополимеров.

Влияние сверхкритического диоксида углерода на процесс одноосного деформирования полимерных пленок различной природы и структуры

Варганова А.А.

Студентка

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: Alexandra_varganova@hotmail.com

Известно [1], что высокодисперсная ориентированная нанопористая структура аморфных и частично кристаллических полимеров формируется в процессе крейзинга в жидких адсорбционно-активных средах ААС (спиртах, углеводородах и т.д.). Однако главной особенностью такой структуры является ее не стабильность, которая приводит к коллапсу такой системы при удалении ААС из ее объема.

В данной работе использовался новый тип ААС – сверхкритический диоксид углерода СК-СО₂ [2]. Для СО₂ критическое состояние достигается при T=31,1°C и P=73,8 атм. По свойствам сверхкритические среды занимают промежуточное положение между газами и жидкостями, эта двойственность обусловлена тем, что в критической точке газовая и жидкая фазы сливаются и становятся неразличимыми. Преимущество использования СК-среды по сравнению с обычной ААС заключается в ее экологической чистоте, пожаро- и взрывобезопасности и легкости удаления из пор.

В работе исследовались промышленные неориентированные пленки изотактического изотропного полипропилена ПП ($M_w=300000$, $h=130$ мкм), аморфного полиэтилентерефталата ПЭТФ ($M_w=30000$, $h=100$ мкм), поливинилхлорида ПВХ ($M_w=150000$, $h=80$ мкм), политетрафторэтилена ПТФЭ ($M_w=750000$, $h=100$ мкм) и экструдированная пленка полиэтилена высокой плотности ПЭВП ($M_w=200000$, $h=75$ мкм). Предварительно пленки ПЭТФ кристаллизовали в течение 1 ч при 150°C (степень кристалличности составила 39%), пленки ПП отжигали 3 ч при 140°C. Процесс одноосного растяжения пленок проводили в среде СК-СО₂ при 100 и 200 атм и T=35°C со скоростью 10 мм/мин.

Обнаружено, что в процессе растяжения ПЭТФ и ПВХ в СК-СО₂, по-видимому, происходит их значительное набухание, что приводит к однородному деформированию пленок как в присутствии пластифицирующей среды, и не наблюдается образования крейзов.

Исследования пленок отожженного ПП и ПЭВП, растянутых в среде СК-СО₂, показали, что в них происходит формирование открыто-пористой структуры. Их объемная пористость и средний диаметр пор возрастает с увеличением степени деформации. Максимальное значение пористости для отожженного ПП составило около 40 об.%, для ПЭВП – около 35 об.%, максимальный диаметр пор – 8-9 нм. Исследование деформированных пленок методом малоуглового рентгеновского рассеяния показало, что в процессе растяжения действительно возникает фибриллярно-пористая структура, характерная для крейзинга. Из рентгеновских данных было определено, что диаметр полимерных фибрилл, образующихся в процессе вытяжки в СК-СО₂, составляет 11-12 нм, а удельная поверхность пористой структуры достигает 130 м²/г. Таким образом, в работе было показано, что СК-СО₂ обладает адсорбционной активностью и одноосная деформация полимеров в его среде может протекать по механизму крейзинга.

Литература

1. Bakeev N.Ph., Volynskii A.L. (1995) Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier.
2. McHugh M.A., Krukonis V.J. (1993) Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. Butterworth-Heinemann, Stoneham.

Структура и свойства смесей полиэтилена низкой плотности и резинового порошка на основе тройного этиленпропилендиенового эластомера.

Василенко А.Ю.⁶

Аспирант

*Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н.Семенова
РАН, Москва, Россия.*

E-mail: 1050350@mail.ru

Постоянно растущие области применения полимеров требуют сочетания взаимоисключающих свойств, которые невозможно достичь для гомополимеров. Поэтому технология полимеров, как и других материалов, идет по пути создания гетерогенных полимерных систем, в которых за счет направленного сочетания компонентов стремятся получить требуемый комплекс свойств. Практическая важность этих материалов обусловлена нелинейностью и синергизмом свойств, которые являются следствием их уникальной двухфазной структуры. Это определяется условиями смешения.

Смешение – это сложный физико-химический процесс, протекающий в полимерной массе в результате совместного действия механических и температурных полей. Цель данного процесса – превращение исходной системы, характеризующейся упорядоченным распределением компонентов смеси, в систему с неупорядоченным, статистически случайным распределением.

Среди сложных по составу полимерных материалов все большую роль приобретают смеси термопластов с эластомерами. Соотношение компонентов в смеси влияет на структуру и морфологию системы. При малом содержании эластомера в смеси можно получить ударопрочные пластики, а при большом – термоэластопласты, обладающие резиноподобными свойствами. Однако во всех случаях свойства получаемых материалов в основном будут определяться степенью дисперсности и однородностью распределения частиц одного компонента в матрице другого и наличием межфазного взаимодействия.

В работе были получены смеси на основе полиэтилена низкой плотности и резинового порошка из тройного этиленпропилендиенового эластомера, сшитого с различной плотностью сшивок. В качестве методов измельчения сшитого этиленпропилендиенового эластомера и последующего смешения компонентов использовали метод высокотемпературных сдвиговых деформаций [1].

Показано, что в процессе измельчения происходит деструкция вулканизата, в результате которой увеличивается плотность сшивки по сравнению с исходными вулканизатами. Фракционный состав резиновых порошков не зависит от плотности сшивок исходных вулканизатов и преобладающей фракцией является 0.315 – 0.63 мм., а фракционный состав смеси ПЭНП – резиновый порошок зависит как от состава смеси, так и от режима смешения в роторном диспергаторе. Показано, что фракционный состав ПЭНП в присутствии РП изменяется в сторону образования более мелких фракций и зависит как от режима смешения в роторном диспергаторе так и содержания РП в смесях. Были исследованы теплофизические и механические свойства исходных вулканизатов и смесей различного состава.

Литература

1. Прут Э.В. (1994) Неустойчивость пластического течения и множественное разрушение (измельчение) полимерных материалов (обзор) / Высокомолекулярные соединения. 1994. Т.36. №4. С. 601-607

⁶ Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Пруту Э.В. за помощь в подготовке тезисов.

Фазовая диаграмма раствора диблок-сополимеров с заряженным блоком в селективном растворителе

Венёв Сергей Валериевич

аспирант

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

e-mail: sergpolly@gmail.com; wenew@polly.phys.msu.ru

Растворы диблок-сополимеров в селективных растворителях вызывают огромный интерес, вызванный в первую очередь возможностью самоорганизации: образованием в растворе мицелл различных геометрий, везикул, открытых бислоев и т.д. Потенциальными областями применения указанных выше структур являются адресная доставка лекарств, микроэлектроника, производство агрохимикатов и т.д. Хотя на сегодняшний день принципиальные механизмы такой самоорганизации детально изучены, однако сложное поведение и большое разнообразие экспериментально исследуемых систем, таких например как диблок-сополимеры с заряженными (полиэлектролитными) блоками, стимулирует дальнейшие теоретические исследования, учитывающие все большее количество новых принципиальных факторов, влияющих на самоорганизацию.

В данной работе проведено теоретическое рассмотрение раствора диблок-сополимеров с заряженным блоком в рамках подхода среднего поля. Нами была рассмотрена возможность образования сферических и цилиндрических мицелл, бислоев а так же не рассматривавшихся ранее в теоретических работах инвертированных структур. В нашей работе впервые было учтено взаимодействие между отдельными агрегатами, что позволило в свою очередь учесть возможность сосуществования различных фаз и зависимость результата самоорганизации от начальной концентрации полимера в системе.

Проведенное исследование качественно описывает наблюдаемые в эксперименте зависимость результата расслоения от начальной концентрации полимера в системе и наличие фазового расслоения¹. Кроме того, нами были обнаружены области стабильности инвертированных структур (для больших концентраций полимера и больших длин нерастворимого блока), так же наблюдаемых в эксперименте². Ниже на рис.1 приведена фазовая диаграмма:

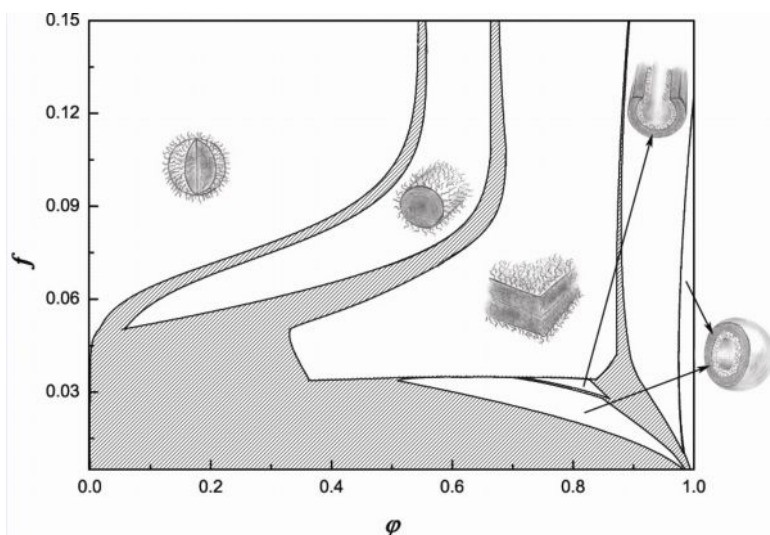


Рис.1 Фазовая диаграмма в координатах f - композиция диблок-сополимера (отношение длины растворимого блока к полной длине сополимера) и ϕ -объемная доля полимера в системе. Доля заряженных звеньев фиксирована. Соответствующие фазы изображены схематически. Заштрихованная область соответствует областям сосуществования структур.

Литература

1. H.Shen and A.Eisenberg // Block Length Dependence of Morphological Phase Diagrams of the Ternary System of PS-*b*-PAA/Dioxane/H₂O // *Macromolecules*(2000); 33; 2561-2572.
2. L. Zhang, C. Bartels, Y. Yu, H. Shen, and A. Eisenberg // Mesosized Crystal-like Structure of Hexagonally packed Hollow Hoops by Solution Self-Assembly of Diblock Copolymers // *Phys. Rev. Letters*(1997); 79-25; 5034-5037.

Воздействие экстремальных эксплуатационных факторов на новые модифицированные связующие для производства ПКМ: возможности и перспективы их применения

Вернигоров К.Б.

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: konstantin_verno@mail.ru

Высокая устойчивость полиимидов к воздействию ионизирующего излучения может быть учтена при создании полимерных композиционных материалов (ПКМ) авиационного и космического назначения. Пробные образцы композиционных материалов на основе эпоксидного связующего, модифицированного термопластичным полиимидом, продемонстрировали улучшение механических свойств по сравнению с ПКМ на основе только эпоксидного связующего. Можно ожидать, что подобные материалы продемонстрируют и высокую устойчивость к ионизирующему излучению и будут перспективными для применения в авиакосмической промышленности.

Методом высокотемпературной ИК-спектроскопии исследованы изменения при различных температурах химической структуры эпоксидного связующего (ЭС), полиимида (ПИ) и эпоксидного связующего, модифицированного полиимидом (ЭСПИ), выявлены принципиальные особенности отверждения каждой композиции.

Проведено облучение образцов пленок ЭС, ПИ и ЭСПИ протонами на ускорителях КГ-500 и 120 см циклотроне в НИИЯФ МГУ при энергиях протонов от 500 кэВ до 7,5 МэВ и флюенсе до $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$, исследована химическая структура пленок.

Методами электронной сканирующей микроскопии и ИК-спектроскопии выявлены и охарактеризованы изменения морфологии пленок ЭС, ПИ и ЭСПИ и химической структуры поверхностного слоя.

Термодинамические свойства полимерных металлонанокomпозитов

Волошин М.О.⁷

аспирант

Ровенский государственный гуманитарный университет, Ровно, Украина

E-mail: voloshinm@ukr.net

Представлены результаты исследований термодинамических свойств полимерных металлонанокomпозитов (ПМН) методами дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) [1] на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей марки „3427-1000°C” фирмы MOM (Будапешт).

Монолитные образцы полимерных металлонанокomпозитов получали горячим прессованием в T - p режиме при $T = 353$ К и $p = 12$ МПа на основе многотоннажного аморфного линейного гибкоцепного поливинилхлорида (ПВХ) и полистирола (ПС) путем введения в последние в различных концентрациях (φ) нанодисперсных порошков (НДП) меди согласно методике, описанной в работе [2].

Исследования показали, что температура стеклования (T_c) полученных полимерных металлонанокomпозитов находится в интервале $357 \div 368$ К, что выше T_c исходных полимеров. Так, максимальное значение T_c имеет ПМН ПВХ + 0,04 об.% НДП Си, минимальное – ПВХ + 0,06 об.% НДП Си. Ширина температурного интервала стеклования (ΔT_c) уменьшается при росте φ НДП меди в полимерных металлонанокomпозитах. При этом наиболее интенсивное изменение ΔT_c наблюдается до 0,07 об.% НДП Си в ПМН. [3]

Для всех исследованных полимерных металлонанокomпозитов с ростом температуры (T) величина изменения энтальпии (ΔH) увеличивается. Наличие инкремента изменения энтальпии на зависимостях $\Delta H = f(T)$ обусловлено возрастанием подвижности структурных элементов в ПМН. Рост содержания φ НДП Си в полимерных металлонанокomпозитах приводит к изменению величин энтропии (ΔS) и свободной энергии (ΔG). Наиболее существенные изменения величин ΔS и ΔG наблюдаются в области содержания 0,01 \div 0,06 об.% НДП Си. [4]

Температура начала первой стадии процесса термодеструкции (T_d) для всех исследованных полимерных металлонанокomпозитов смещается в область более высоких температур $427 \div 437$ К (для исходного ПВХ $T_d = 403$ К). При этом наиболее термостойким является ПМН ПВХ + 0,04 об.% НДП Си и имеет максимальное значение энергии активации процесса дегидрохлорирования (E_a).

Таким образом, экспериментально исследованы методами ДТА и ТГА термодинамические свойства полученных полимерных металлонанокomпозитов зависят от содержания наносистем меди, которые в первую очередь локализуются в наиболее дефектных областях полимерной матрицы; при $T \geq T_c$ реализуется движение элементов структуры, которое затруднено за счет стерических и энергетических взаимодействий.

Литература

1. Райх Л., Леви Д. (1968) Динамический термогравиметрический анализ при деструкции полимеров. Новое в методах исследования полимеров. / Под ред. З.А. Роговина, В.П. Зубова. – М.: Мир.
2. Voloshin M. (2006) Abstracts of International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics “Heureka-2006”. Lviv, P. 56.
3. Voloshin M. (2007) Abstracts of International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics “Heureka-2007”. Lviv, P. D12.
4. Voloshin M., Lashuk T. (2008) Abstracts of VI Open Ukrainian Conference of Young Scientists on Polymer Science “VMS-2008”. Kiev, P. 122.

⁷ Автор выражает признательность доц. Левчуку В.В. за интерес к работе.

Исследование перехода клубок-глобула термочувствительного полимера в полу-взаимопроникающих сетках и золях методом динамического светорассеяния

Вышиванная О.В.

Аспирантка

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

физический факультет, Москва, Россия

E-mail: vyshivannaya@polly.phys.msu.ru

Целью данной работы являлось исследование поведения полу-взаимопроникающих сеток на основе геля полиакриламида (ПАА) и линейного поли-(N-винилкапролактама) (ПВК) при конформационном переходе термочувствительного ПВК методом динамического светорассеяния. Такие полу-взаимопроникающие сетки можно применять для создания систем с регулируемым при помощи температуры светопропусканием. Для лучшего понимания механизма помутнения было также исследовано динамическое поведение разбавленных растворов ПАА и ПВК и золь смеси ПАА и ПВК при различных температурах.

В распределениях по временам релаксации для полу-взаимопроникающих сеток и для золь наблюдались мода кооперативного движения, причем корреляционная длина этой моды для золь меньше, чем для полу-взаимопроникающих сеток. Для золь медленная мода имеет диффузионный характер и предположительно является модой движения кластеров. Интенсивность этой моды увеличивается с увеличением температуры, а интенсивность моды кооперативного движения уменьшается. Для полу-взаимопроникающих сеток медленная мода слабо выражена при температурах ниже температуры помутнения и проявляется при приближении к температуре помутнения

Корреляционная длина моды кооперативного движения для всех полу-взаимопроникающих сеток на основе геля ПАА 7% (сшивка 1:100) и линейного ПВК не зависит от концентрации ПВК и совпадает с корреляционной длиной моды коллективного движения для геля ПАА 7% (сшивка 1:100). При увеличении количества сшивок в 2 раза в полу-взаимопроникающей сетке на основе геля ПАА 7% и ПВК 0,5% корреляционная длина моды коллективного движения не изменилась.

Для полу-взаимопроникающих сеток при температуре помутнения корреляционная функция имеет вид сильно вытянутой экспоненты, что соответствует большим временам релаксации (~1 сек.). Данный факт позволяет по виду корреляционной функции определить температуру помутнения.

На основании результатов экспериментов по динамическому светорассеянию можно предположить следующий механизм помутнения полу-взаимопроникающих сеток. При низких температурах полимерные цепи ПВК случайно распределены в геле ПАА, образуя с ним сетку топологических зацеплений. Кроме того, между близлежащими к полимерным цепям молекулами воды и гидрофильными частями макромолекул ПВК и ПАА образуются водородные связи. Т.е. линейный ПВК присоединяется к сетке ПАА за счет водородных связей. При повышении температуры контакты между гидрофобными частями макромолекулы ПВК с молекулами воды становятся термодинамически менее выгодными, чем контакты между гидрофобными группами. В результате полимерные цепи ПВК стремятся принять такую конформацию, при которой гидрофобные части полимера наиболее укрыты от гидрофильных частей, подвергающихся воздействию растворителя. При повышении температуры макромолекулы ПВК претерпевают конформационный переход клубок-глобула, причем образующиеся глобулы стремятся агрегировать между собой. Таким образом, на сетке ПАА образуются скопления агрегатов глобул ПВК, которые в некоторых местах сильно стягивают сетку. В результате получаются неоднородности с размерами больше длины волны света, и система мутнеет.

Влияние сегнетоэлектрика на электретные свойства полимера

Гайнутдинова Лейсан Ирековна

Студентка,

Галиханов Мансур Флоридович

Доцент, канд. техн. наук

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

E-mail: mgalikhanov@yandex.ru

Введение

Изучение электретных свойств диэлектриков довольно актуально в связи с расширяющимися областями их применения. Электреты находят применение для производства техники связи, электрических преобразователей тепловых, механических, акустических, оптических и др. сигналов, генераторов, фильтров и т.п. [1]. Преимуществами полимерных материалов является возможность относительно легкого управления их свойствами путем модификацией наполнителями различной природы, пластификаторами, другими добавками. Этим приемом пользуются и для изменения их электретных характеристик [2], в том числе, для изменения или придания сегнето- или пьезоэлектрических свойств [3]. Целью настоящей работы было создание электретов на основе композиций полиэтилена с порошкообразным сегнетоэлектриком при различных условиях, изучение их свойств и выявление механизмов наблюдаемых явлений.

Методы

В качестве объектов исследования были выбраны полиэтилен высокого давления и сегнетоэлектрик – титанат бария. Смешение полимера с BaTiO_3 осуществлялось на микровальцах. Приготовление пленок толщиной 150 мкм осуществлялось на гидравлическом прессе ПГ-60. Электретирование композиционных полимерных пленок осуществляли в коронном разряде. Перед поляризацией пленки выдерживались 10 минут термошкафу при 90°C или 145°C. Измерение электретных характеристик проводили на приборе ИПЭП-1.

Результаты

В ходе работы выяснилось, что наполнение полиэтилена сегнетоэлектрическим наполнителем BaTiO_3 ведет к увеличению значений его электретных характеристик (табл. 1).

Табл. 1. Электретные характеристики полиэтиленовых композиций.

Композиция	$T_{нагр},$ °C	Начальные значения			Значения на 30-е сутки		
		$E,$ кВ/м	$V_э,$ кВ	$\sigma_{эф},$ мкКл/м ²	$E,$ кВ/м	$V_э,$ кВ	$\sigma_{эф},$ мкКл/м ²
ПЭВД + 2 % BaTiO_3	90	6,40	0,10	0,056	2,55	0,04	0,022
	145	14,70	0,23	0,127	5,75	0,09	0,050
ПЭВД + 4 % BaTiO_3	90	10,85	0,17	0,094	3,85	0,06	0,033
	145	12,15	0,19	0,104	2,10	0,08	0,044

Для увеличения электретной стабильности электретирование образцов должно вестись при температуре выше температур плавления полимера и точки Кюри сегнетоэлектрика, причем необходимо, чтобы поляризация наполнителя происходила в то время, пока полимер еще находится в вязкотекучем состоянии.

Литература

1. Электреты / Под ред. Сесслера Г. М.: Мир. 1983. 487 с.
2. Галиханов М.Ф. и др. // Материаловедение. 2003. № 9. С. 24–29.
3. Лущейкин Г.А. // Известия АН СССР. Сер. Физическая. 1987. Т. 51. № 12. С. 2273–2276.

Амфифильные макромолекулы с фиксированными углами внутреннего вращения: компьютерное моделирование.

Глаголев М. К.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет,
Москва, Россия

аспирант

glagolev@polly.phys.msu.ru

В настоящей работе был исследован переход «клубок — глобула» в амфифильных макромолекулах с фиксированными валентными углами и углами внутреннего вращения.

Значения валентных углов и углов внутреннего вращения задавались посредством введения соответствующих потенциалов, обладающих минимумами при заданных значениях углов. Было показано, что введение таких углов приводит к появлению локального спирального порядка в цепи. Была определена область параметров потенциалов, соответствующая формированию локальной спиральной структуры.

Методом молекулярной динамики были исследованы одиночные макромолекулы при различных значениях жесткости потенциалов, фиксирующих соответствующие углы. Качество растворителя, для гидрофобных звеньев менялось в пределах, достаточных для перехода из клубкового в глобулярное состояние.

Было обнаружено, что в исследованном диапазоне значений множителей потенциалов энергия притяжения гидрофобных групп, соответствующая переходу клубок-глобула, а также амплитуда изменений размеров цепи в этой точке возрастает незначительно.

Для количественной характеристики вторичной структуры были рассчитаны корреляторы последовательных по цепи векторов связи, определенные таким образом, что в случае возникновения вторичной структуры их зависимости становятся осциллирующими функциями. Анализ корреляторов показал, что вторичная спиральная локальная структура стабилизируется с увеличением жесткости (ростом значений) потенциалов и ухудшением качества растворителя.

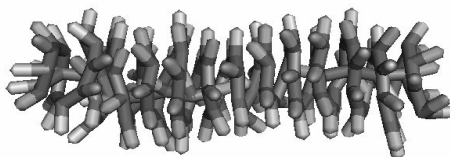


Рис. 1. Глобулярная конформация при большом значении амплитуд потенциалов.

При достаточно больших значениях жесткости потенциалов углов внутреннего вращения и валентных углов элементы локальной структуры появляются в клубковых конформациях. Форма глобулы — цилиндрическая - с ростом жесткости потенциалов практически не меняется, но характер упаковки цепи в ней меняет характер с блобного на регулярный, появляются участки с локальной спиральной структурой. По мере увеличения жесткости потенциалов протяженность таких участков растет, число изломов спирали падает, а сама глобула становится менее плотной.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений».

**Самоорганизация амфифильных гребнеобразных макромолекул
в концентрированных растворах**
Глаголева Анна Александровна

аспирантка

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия*

E-mail: ann.glagoleva@gmail.com

В данной работе методом компьютерного моделирования были исследованы процессы самоорганизации в концентрированных растворах амфифильных гребнеобразных макромолекул. А именно, были исследованы диблок-сополимеры строения «гребенка-линейная цепь». Исследованная система состояла из амфифильных макромолекул со звеньями типа А в основной цепи и типа В – в боковых. Звенья основной цепи, к которым были пришиты боковые цепи, формировали амфифильный блок, остальные – линейный блок.

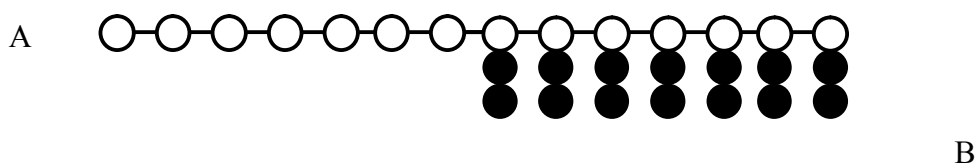


Рис. 1. Схематическое представление диблок-сополимеров строения «гребенка-линейная цепь».

Моделирование проводилось методом Монте-Карло на кубической решетке с периодическими граничными условиями с использованием модели цепи с флуктуирующей длиной связи. Отталкивание между звеньями разных типов постепенно увеличивалось в процессе вычислений.

Было показано, что возникающие в таких системах микроstructures определяются соотношением длин амфифильного и линейного блока. Чтобы выяснить, какие структуры образуются в системе, помимо визуального анализа применяли расчет статического структурного фактора системы. Оказалось, что при коротком гребнеобразном блоке из боковых привесок формируются цилиндрические мицеллы. При более длинных гребнеобразных блоках образуются ламеллярные структуры, тип которых по мере роста длины этого блока изменяется в следующей последовательности: параллельные слои, пересекающиеся слои, перфорированные ламели. Возникновение ламеллярных структур в подобных системах подтверждено экспериментами, проведенными методом диссипативной молекулярной динамики.

Литература:

1. Bates F.S., Fredrickson G.H. Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment. // *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1990, v. 41, p. 525.
2. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. – М.: Мир, 2000, 192 с.
3. Ding J., Carver T.J., Windle A.H. Self-assembled structures of block copolymers in selective solvents reproduced by lattice Monte Carlo simulation. // *Computational and Theoretical Polymer Science*, 2001, v. 11, p. 483.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений».

Влияние ферроценилсодержащих соединений на радикальную полимеризацию метилметакрилата⁸

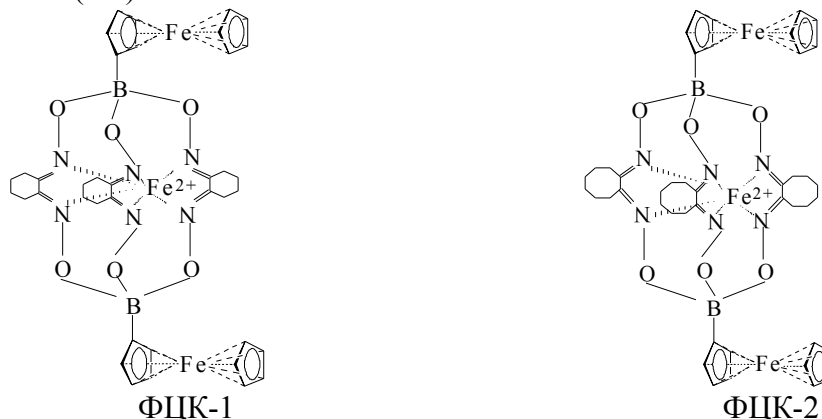
Головочесова О.И., Садыкова Г.Р., Исламова Р.М.⁹

Аспирант, аспирант, кандидат химических наук

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия

E-mail: puzin@anrb.ru

Целью работы было исследование влияния бис-ферроценилборатного макробициклического трис-1,2-циклогександиондиоксимата Fe(II) (ФЦК-1) и бис-ферроценилборатного макробициклического трис-1,2-циклооктандиондиоксимата Fe(II) (ФЦК-2) на процесс радикальной полимеризации метилметакрилата, инициированной пероксидом бензоила (ПБ):



Обнаружено, что полимеризация метилметакрилата в массе в присутствии ФЦК-1 и ПБ протекает с высокой начальной скоростью в интервале температур (30-75°C). Скорость полимеризации при 30°C возрастает примерно в 30 раз. Эффективная энергия активации процесса составила 48 ± 3 кДж/моль, что ниже, чем в случае инициирования только ПБ (75 ± 5 кДж/моль). Следует отметить, что введение ферроценилсодержащего клатрохелатного комплекса в полимеризационную систему позволяет снизить расход инициатора в 10-20 раз при сохранении основных параметров процесса, а расход самой модифицирующей добавки (ФЦК-1) уменьшается на 10-100 раз по сравнению с другими металлсодержащими соединениями, используемыми в радикальном синтезе [1].

ФЦК-1 и ФЦК-2 имеют схожее строение, отличающееся только реберными заместителями. Влияние данных соединений на полимеризацию ММА практически одинаковое. При этом растворимость ФЦК-2 в органических средах выше по сравнению с ФЦК-1, что существенно облегчает процесс проведения полимеризации в массе.

Молекулярная масса полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии инициирующих систем ФЦК-1 – ПБ и ФЦК-2 – ПБ, снижается по сравнению с образцами, полученными на основе только ПБ. Значения коэффициентов полидисперсности близки к 2.0. Содержание синдиотактических структур полученного ПММА возрастает приблизительно на 10%, что положительно сказывается на политермических характеристиках полимера.

Литература

1. Гришин Д.Ф. Семенычева Л.Л. (2001) Проблемы регулирования реакционной способности макрорадикалов и управления ростом полимерной цепи // Успехи химии, Т. 70, № 5, с. 486-510.

⁸ Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 07-03-00281-а и НШ-2186.2008.3.

⁹ Авторы выражают благодарность академику Ю.Б. Монакову и д.х.н., проф. Я.З. Волошину за помощь в подготовке тезисов.

Разработка пропиточных составов для полиэфирных волокон

Гоношилов Д.Г.

Аспирант кафедры «Химическая технология и промышленной экологии»

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

Волжский, Волгоградская область, Россия

e-mail: ekolog_himik@mail.ru

На протяжении последних трех десятилетий лидирующее место, как по абсолютному объему производства, так и по среднегодовым темпам прироста, сохраняется за полиэфирными волокнами и нитями. Это связано с тем, что синтетические полиэфирные волокна имеют некоторые преимущества перед натуральными: устойчивость к разложению, большая прочность на разрыв, низкий уровень водопоглощения.

Однако бурный рост производства и потребления полиэфирных волокон и нитей в настоящем и будущем невозможен без совершенствования существующих технологий и качества готовой продукции, расширения и обновления ассортимента.

Магистральным направлением в улучшении качества полиэфирных волокон является модификация. В результате модификации появляются синтетические полиэфирные волокна нового поколения со специальными свойствами: повышенной прочностью, адгезией к резине и другим материалам, гидрофильностью, пониженной горючестью, защищающие от статического электричества и др.

Для придания специальных свойств были разработаны новые огнезащитные составы на основе фосфорборсодержащего олигомера, триэтаноламина и различных солей меди для пропитки полиэфирных волокон.

Процесс пропитки поликапроамидного волокна проводили в течение 15 минут при нормальных условиях, после чего обработанные волокна сушили до постоянной массы. Затем осуществляли их термостатирование в течение 30 минут при 100⁰С и 150⁰С.

С целью определения эффективности разработанных огнезащитных составов и оптимальных условий обработки проведены исследования по изменению основных физико-механическим показателей волокон в зависимости от рецептуры пропиточных составов.

В результате проведенных исследований установлено, что обработка полиэфирных волокон огнезащитными составами способствует повышению их огнестойкости и улучшению основных физико-механических показателей. Причем, использование дополнительной стадии термообработки приводит к росту прочностных показателей волокон.

Повышение прочности полиэфирных волокон обусловлено, вероятно, локализацией микродефектов на поверхности при обработке пропиточным составом, так как микродефекты являются первопричиной разрушения волокна при воздействии на него внешних напряжений.

Исследование огнестойкости пропитанных волокон показало, что при воздействии на них источников открытого пламени и последующего его удаления происходит самозатухание волокон. Причиной повышения огнестойкости полиэфирных волокон, по-видимому, является появление тонкой огнезащитной пленки на поверхности волокон после пропитки, которая ингибирует горение за счет образования вспененного слоя при воздействии открытого пламени.

Таким образом, установлено, что предлагаемые пропиточные составы могут широко применяться для получения трудногорючих полиэфирных волокон с улучшенным комплексом свойств.

Определение концевых групп в минорных компонентах полиалкиленгликолей методом масс-спектрометрии МАЛДИ с помощью предварительной дериватизации

С.В. Горяинов, Н.Ю. Половков

студент, аспирант

Российский университет дружбы народов, факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

E-mail: polovkov@gmail.com

В литературе можно встретить лишь ограниченное количество примеров применения предварительной химической модификации при исследовании структуры и характеристики синтетических полимеров методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ). Однако, представляет значительный интерес выяснение возможностей применения такого подхода при изучении структуры полимеров и олигомеров, содержащих способные к модификации функциональные группы или двойные связи. С этой целью мы впервые использовали дериватизацию (а именно, силилирование и ацилирование) в сочетании с масс-спектрометрией МАЛДИ для определения природы и количества концевых групп и различения циклических и линейных продуктов дегидратации в промышленных полиэтиленгликолях и поли(1,2-пропиленгликолях).

Все исследованные соединения были промышленными продуктами. Дериватизацию полимеров проводили обработкой их растворов в ТГФ избытком силилирующего (БСТФА) или ацилирующего (бутирилхлорида) реагентов в ультразвуковой бане. Исходные олигомеры и их производные анализировали методом масс-спектрометрии с источником МАЛДИ на приборе Bruker Autoflex II (рефлектрон) в режиме регистрации положительных ионов. В качестве матриц использовали ДНВ, IAA и НАВА, а в качестве допанта ацетат натрия. Образцы и матрицы растворяли в ТГФ. В процессе работы проведена оптимизация способов приготовления образца (выбор матрицы, растворителя, допанта, дериватизация).

Анализ промышленных полиэтиленгликолей и поли(1,2-пропиленгликолей) (средняя молекулярная масса около 800-1100 Да) методом масс-спектрометрии с источником МАЛДИ (масс-спектры содержали преимущественно пики продуктов присоединения катиона Na^+ к олигомерам) показал присутствие минорных компонентов, отличающихся по молекулярной массе от основных олигомеров. Например, для полипропиленгликолей наблюдается разница в 18 Да, что может быть обусловлено наличием продуктов дегидратации в виде циклических структур (концевые ОН-группы отсутствуют) либо линейной (одна концевая ОН-группа). Как известно из практики дериватизации для ГХ/МС, простейший способ определения числа ОН-групп может быть основан на силилировании или ацилировании. В данной работе мы исследовали возможности триметилсилилирования (БСТФА) и ацилирования (бутирилхлорид) и оптимизировали условия реакций для количественной модификации ОН-групп как в основных компонентах, так и в минорных. По сдвигу пиков катионизированных олигомеров (Na^+) показано наличие в минорных компонентах одной ОН-группы, что доказывает их линейную структуру и дегидратацию в процессе синтеза.

В ряду полиэтиленгликолей минорные компоненты имели массу, на 16 Да меньшую. С использованием дериватизации также показано наличие в их молекулах одной ОН-группы. Наиболее вероятно минорные олигомеры в данном ряду имеют концевые этокси-группы, что согласуется с представлениями о механизме синтеза полиэтиленгликолей.

**Контролируемая радикальная сополимеризация N-винилсукцинимида с
бутилакрилатом в присутствии дибензилтретиокарбоната как агента обратимой
передачи цепи**

Гостев А.И.¹, Сивцов Е.В.¹, Черникова Е.В.²

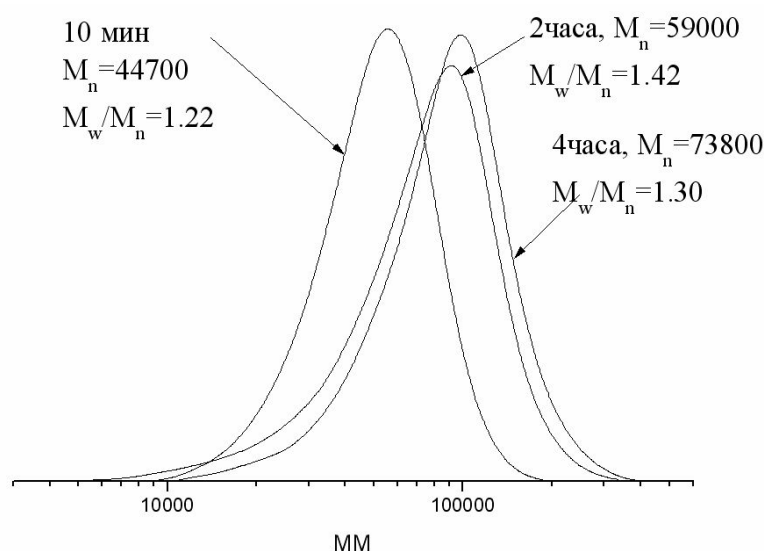
¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт, кафедра
химической технологии пластмасс, Санкт-Петербург, Россия

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический
факультет, Москва, Россия

E-mail: pjeka@yahoo.fr

Полимеры на основе N-винилсукцинимида (ВСИ) находят применение как гидрофильные нетоксичные материалы в медицине и биологии. Введение в состав полимеров на основе ВСИ внутренних пластификаторов, например, бутилакрилата (БА) позволяет получать эластичные пленочные материалы, а после раскрытия путем гидролиза циклов ВСИ, ведущего к образованию звеньев N-виниламидоантарной кислоты, материалы, способные к связыванию лекарственных веществ – оснований. Такие пленки используются для защиты ран и ожогов, а также выполняют обезболивающую, антисептическую и др. функции.

При синтезе сополимеров ВСИ-БА возникают трудности, связанные с получением растворимых полимеров при полимеризации в блоке из-за высокой склонности к передачи цепи на полимер, и с композиционной неоднородностью сополимеров, получающихся при высоких конверсиях мономеров, вызванной большой разницей в относительных активностях ВСИ и БА. Решить обе проблемы удастся применением для синтеза сополимеров ВСИ-БА контролируемой радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ). В данной работе изучена блочная сополимеризация ВСИ с БА в присутствии в качестве агента ОПЦ дибензилтретиокарбоната (БТК) и инициатора динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК). При концентрациях $[ДАК]=10^{-3}$, $[БТК]=10^{-2}$ моль·л⁻¹, 80°C полимеризация протекает с достаточной скоростью, а приведенные на рисунке нормированные к единичной площади ГПХ-кривые образующегося сополимера подтверждают ее псевдоживой механизм.



В результате впервые оказалось возможным получить растворимые сополимеры ВСИ при полимеризации в массе, а также достичь высокой композиционной однородности сополимеров ВСИ-БА, поскольку резкое изменение состава сополимера оказалось заключенным в пределы отдельных макромолекул.

ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COPOLYMERS OF SOME POLYMETHINE DYE DERIVATIVES WITH METHYLMETHACRYLATE

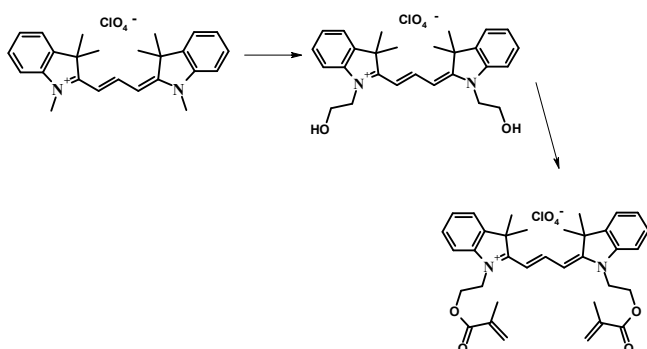
Grabchuk G.P.

PHD-student

Taras Shevchenko Kyiv National University, Faculty of chemistry,

E-mail: grabchyk2004@mail.ru

Polymerization of methylmethacrylate in the presence of some polymethine dye derivatives of them containing an unsaturated group, was investigated. Some spectroscopic characteristics of four of the dyes were determined. It was established that photostability of the dyes increased significantly when they were either chemically bonded in polymer molecules or in the mass of the polymer. The influence of the dyes-containing unsaturated group, on the rate of the copolymerization was determined. The photostability of the coloured polymers was established.



Влияние влаги на структуру воды в гетерогенных полимерных системах

Гудь В.Н.¹

Аспирант кафедры физики

Ровенский государственный гуманитарный университет, Ровно, Украина

e-mail: Vovkchik@ukr.net

Исследование комплекса свойств (электрофизических, теплофизических, механических) гетерогенных полимерных систем (ГПС) показало существенное влияние на них абсорбированной влаги. Следовательно, возникла необходимость дифференцировать влияния на свойства ГПС ингредиентов (высокодисперсного наполнителя) и влаги (абсорбированного водяного пара) при $T = \text{const}$.

В исследовании использован поливинилхлорид (ПВХ) суспензионной полимеризации марки С-6359-М согласно ГОСТ-14332-78, полученный переосаждением из раствора, а также композиции на его основе, содержащие мелкодисперстный каолин. Образцы получали методом горячего прессования в T - p режиме при $T > T_c$ и $p = 10$ МПа (где T , T_c - соответственно температуры прессования и стеклования композита, p - давление) в виде пленок толщиной 130-140 мкм и диаметром 25 мм.

Запись ИК спектров модельных систем осуществляли в интервале волновых чисел (4000-400) см^{-1} спектрофотометром «Specord IR-75», с выходом на ПК.

Влагонасыщение ПВХ-систем проводили эксикаторным методом над раствором H_2SO_4 при $T = (293 \pm 1)$ К. Парциальное давление паров H_2O изменяли в диапазоне (0÷2600) Па. Величину влажности контролировали с помощью НН-3610 фирмы Honeywell (погрешность измерения составляет $\pm 2\%$).

Исходные образцы, перед записью ИК спектра, находились в эксикаторе с силикагелем марки ШСМ до постоянного веса.

ИК спектр воды в образцах определяли дифференциальным методом, с использованием закона Ламберта-Берра [1]:

$$T_g(\nu) = \frac{T(\nu)}{T_0(\nu)},$$

где $T(\nu)$ и $T_0(\nu)$ - пропускание влагонасыщенного и исходного образцов.

Установлено, что полоса ν_f , которая соответствует колебаниям групп О-Н не входящих в водородные связи, регистрируется при низкой концентрации молекул воды.

При переходе к более высоким концентрациям влаги замещается полосой ν_b , характерной для связанных О-Н групп [2]. На дифференциальных спектрах воды в области 1850–1500 см^{-1} наблюдается характерная изоипестическая точка, что позволяет отнести участок 1850–1700 см^{-1} к колебаниям «свободных» О-Н групп, а участок 1700–1500 см^{-1} к колебаниям О-Н групп участвующих в образовании водородных связей [2]. Полученные результаты свидетельствуют о смещении равновесия между свободными и связанными группами под действием абсорбированной влаги. Наполнение композитов каолином в диапазоне $0 \leq \gamma \leq 20,0$ масс.%, сопровождается интенсификацией процесса смещения равновесия.

Сделан вывод о том, что изменение структуры абсорбированной влаги влияет на комплекс свойств ПВХ-систем.

Литература

1. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. – М.: Химия, 1976. - 472 с.
2. Вода в полимерах: Пер. с англ./ Под ред. С. Роуланда. - М.: Мир, 1984. – 555 с.

¹Автор выражает благодарность профессору, д.х.н. Колупаеву Б.С. за интерес к работе.

Концентрационные переходы в растворах полиакриловой кислоты в кислых средах¹⁰

Дудко В.С., Ярошенко Е.В.,

Студентки 3-его курса

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г.Москва, Россия

E-mail: frizzy-kate@ya.ru, alias_v2003@mail.ru

Концентрационный режим раствора полимера во многом определяет его равновесные и динамические характеристики, а также механизмы реакций с участием макромолекул и свойства их продуктов. Концентрационные переходы характеризуются концентрацией кроссовера, определяющей переход из режима разбавленного в режим полуразбавленного раствора и концентрацией образования сетки зацеплений, при которой начинается взаимопроникновение полимерных клубков и формирование трехмерной структуры раствора. Недавно было установлено, что полиакриловая кислота (ПАК) в кислых средах способна вступать в реакции с различными поликатионами с образованием температурно-чувствительных комплексов за счет ион-дипольных взаимодействий функциональных групп. В связи с этим возникла необходимость исследовать концентрационные переходы в растворах ПАК в присутствии низкомолекулярной кислоты (HCl) при различных температурах.

Исследования проводились методами динамического и статического светорассеяния и капиллярной вискозиметрии при концентрации HCl 0,1 – 0,2 М в широком интервале температур. Исследования показали, что концентрация кроссовера (C^*), рассчитанная из обратной характеристической вязкости, закономерно уменьшается с ростом температуры, что связано с улучшением термодинамического качества растворителя. Эти данные хорошо коррелируют с температурной зависимостью гидродинамического радиуса клубков ПАК, рассчитанного из коэффициентов диффузии. Значение C^* , определенное из данных динамического светорассеяния (по появлению кооперативной диффузии) и методом статического светорассеяния (по изменению концентрационной зависимости интенсивности рассеянного света), в пределах погрешности совпадают, однако практически не зависят от температуры.

Полученные результаты показали, что экстраполяция к нулевой концентрации хорошо описывает свойства изолированных макромолекул, однако не дает правильной оценки размеров клубков в области кроссовера, так как не учитывает межцепные взаимодействия.

Концентрация образования сетки зацеплений (C_e) определена методом капиллярной вискозиметрии по изменению механизма течения. Показано, что значения C_e и C^* очень близки ($C_e \sim 4\%$, $C^* \sim 2,5 - 3\%$), а наклон зависимостей логарифма вязкости от логарифма концентрации в режиме разбавленных растворов равен примерно 1, что характерно для растворов незаряженных макромолекул.

Из температурной зависимости вязкости были рассчитаны термодинамические параметры течения. Установлено, что зависимости энтальпии вязкого течения ΔH_v от концентрации имеют минимум в области C^* , причем глубина минимума увеличивается с ростом концентрации HCl. Эти результаты соответствуют теоретическим и экспериментальным данным об экстремальном характере концентрационной зависимости ΔH_v в растворах полимеров в плохих растворителях и существенно их дополняют.

¹⁰ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00445)

Радикальная сополимеризация малеинового ангидрида и дивинилового эфира в присутствии агентов обратимой передачи цепи

Дунаева И.В.¹¹, Карасева Е.Н.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: dunaevairina86@yandex.ru

Анализ литературных данных о радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ) позволяет сделать вывод, что в отношении реакционных систем с участием малеинового ангидрида (МА), за исключением системы МА-стирол [1], применение этого метода мало изучено. В случае сополимеризации МА с дивиниловым эфиром (ДВЭ) выявлено лишь одно предварительное сообщение [2], не дающее ясного ответа на вопрос о возможности эффективного ОПЦ-контроля.

Цель настоящего исследования заключалась в экспериментальной апробации методов ОПЦ для получения новых полимерных макроореагентов, обладающих активностью ангидридов и способностью к «псевдоживой» радикальной полимеризации.

Материалы и методы. С учетом необходимости предотвращения побочных реакций МА сополимеризацию осуществляли в безводных гомогенных растворах уксусного ангидрида или циклогексанона при 60°C, варьируя время термостатирования от 2 до 60 часов. В качестве агентов ОПЦ апробировали бензилдитиобензоат (БТБ) и дибензилтритиокарбонат (БТК) с одновременным проведением контрольных опытов – в тех же условиях, но без добавления ОПЦ-агентов. Анализ состава полимерных продуктов, их строение и количественную оценку среднечисловых степеней полимеризации осуществляли на основе данных элементного анализа (С, Н, S), ЯМР, ИК и УФ спектроскопии.

Результаты. В растворе циклогексанона выход продуктов в несколько раз превосходил таковой в среде уксусного ангидрида. Этот результат можно объяснить тем, что уксусный ангидрид способен конкурировать с малеиновым ангидридом, дестабилизируя донорно-акцепторные взаимодействия между мономерами. Введение в реакционную систему БТБ также резко снижало скорость полимеризации и сопровождалось индукционным периодом до нескольких часов. Это объясняется стабилизирующим влиянием сопряжения бензоатной группы с радикальным центром интермедиатов БТБ. БТК, напротив, не снижал скорость полимеризации. Причем оба реагента эффективно включались в контроль степени полимеризации (Р). Экспериментально наблюдаемая линейная зависимость $P = f(\text{конверсия мономеров})$ свидетельствует о псевдоживом механизме роста материальной цепи. Варьирование природы агента БТБ/БТК позволяет регулировать конфигурацию расположения в макромолекуле центров роста, соответственно: на конце цепи, или в середине цепи. Полученные макроореагенты имеют широкий диапазон реакционной способности для вторичного полимерного синтеза: 1) по центрам ОПЦ – в режиме радикальной сополимеризации с другими мономерами и 2) по ангидридным группам. Успешная экспериментальная апробация такой возможности проведена на примере блок-сополимеризации со стиролом с последующей гидролитической конверсией полиангидридных блоков в полиэлектролитные водорастворимые блоки анионного типа.

Литература

1. Harrisson S., Wooley K.L. Shell-crosslinked nanostructures from amphiphilic AB and ABA block copolymers of styrene-alt-(maleic anhydride) and styrene: polymerization, assembly and stabilization in one pot. // Chem Commun, 2005, 3259–3261.
2. Volkova I.F., Gorshkova M.Y. European Polymer Congress 2007

¹¹ Авторы признательны кафедре ВМС Химфака МГУ, а также НИФ Здоровья за сотрудничество и поддержку в рамках гранта РФФИ (06-04-89402)-NWO (047.017.026) «Полимеры в наномедицине»

Гелеобразование в системе Na-КМЦ – соль Fe^{3+}

Емельянова Мария Максимовна

Магистрант

Нижегородский Государственный Университет им.Н.И. Лобачевского

Химический факультет, Нижний Новгород, Россия

E-Mail: Maria_Grosheva@bk.ru

В нефтедобывающей промышленности полимерные гели широко применяются при вторичной, третичной обработке нефтяных скважин и гидравлическом разрыве пласта, с целью повышения эффективности процесса нефтедобычи, производимые с помощью различных химических реагентов, в частности растворов полимеров и ПАВ. В этих технологиях наиболее эффективны координационно-сшитые гели, которые формируются за счет взаимодействия функциональных групп макромолекул полимеров с ионами поливалентных металлов. Образование таких систем непосредственно в пласте приводит к значительному снижению проницаемости среды, что предотвращает проникновение воды в поры нефтеносных пород. Во втором случае использование гидрогелей при ГРП увеличивает отдачу скважины за счет расширения трещин.

Эффективность указанных технологий зависит от выбора растворимых в воде полимеров. Перспективным полимером является натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), которая сочетает ценные физико-химические свойства с полной биологической безвредностью. Также этот полимер обладает связующими, пленкообразующими свойствами, и эффективно структурируется ионами поливалентных металлов с образованием в растворах координационных сеток. Поэтому изучение процесса гелеобразования в растворах Na-КМЦ имеет важное научное и прикладное значение.

В соответствии с вышеизложенным, целью данной работы являлось изучение возможности ГО растворов Na-КМЦ различной молекулярной массы в присутствии ионов Fe^{3+} , а также изучение условий формирования и свойств образующихся координационно сшитых гелей Na-КМЦ.

В процессе исследований было установлено что, гелеобразование растворов Na-КМЦ в присутствии солей трехвалентного железа происходит с неконтролируемой скоростью, из-за быстрой реакции комплексообразования между ионами Fe^{3+} и функциональными группами макромолекул полимера. В результате получаются неравномерные и неустойчивые во времени гели. Поэтому были подобраны оптимальные условия для замедления, данного процесса. С этой целью в раствор Na-КМЦ вводили разное количество веществ, способных образовывать лабильные комплексы с ионами железа (0,001 – 0,1мас.% лимонной кислоты, 0,001 – 0,1 мас.% уротропина, 0,01мас.% винной кислоты, 0,1мас% глицина). Это позволило получить гели с модулями упругости от 20 до 500 Па, устойчивые в течение трех и более месяцев.

Для таких систем получены изотермические диаграммы состояний систем в координатах: концентрация полимера – концентрация сшивающего агента, установлены минимальные (критические) концентрации полимера и сшивателя, необходимые для гелеобразования в различных условиях, изучена динамика упруго – вязких свойств в период формирования геля.

Установлено что, молекулярная масса полимера и вид вводимой в раствор кислоты влияют на критические концентрации гелеобразования по полимеру, но не оказывают существенного влияния на упругие свойства гелей.

Изучение диффузии ПДАДМАХ при различных концентрационных режимах методом динамического светорассеяния

Есакова А.С.¹²

Аспирантка

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

физический факультет, Москва, Россия

E-mail: chernousova@polly.phys.msu.ru

Методами динамического и статического светорассеяния исследовалось влияние концентрации на поведение высокомолекулярного полидиаллилдиметиламмония хлорида (ПДАДМАХ) ($M_w = 4.5 \times 10^5$) в 0.01М, 0.025М и 0.05М водных растворах NaCl. При каждой рассматриваемой концентрации соли концентрация полиэлектролита изменялась в пределах от 0,01 до 1 wt.%.

В разбавленных растворах 0.01М NaCl макромолекулярные клубки не перекрываются и являются независимыми кинетическими единицами. В данном случае распределение времен релаксации по интенсивностям дает унимодальную кривую.

Так как электростатическое отталкивание одноименно заряженных звеньев препятствует взаимопроникновению полимерных клубков, то для растворов полиэлектролитов существует протяженная область концентраций, отвечающая полуразбавленному режиму без зацеплений. В данной работе было продемонстрировано поведение ПДАДМАХ в этой области концентраций.

Было получено, что при увеличении концентрации поликатиона вид функции распределения по временам релаксации меняется: появляются «быстрая» и «медленная» моды движения. При дальнейшем увеличении концентрации раствора возникают дополнительные «средние» моды (см. рис.1). Таким образом, переход от разбавленного режима сопровождается изменением характера теплового движения макромолекулярных клубков: появляется кооперативная диффузия. Это выражается прежде всего в возрастании коэффициента диффузии «быстрой» моды по сравнению с областью разбавленных растворов и падении коэффициента диффузии «медленной» моды.

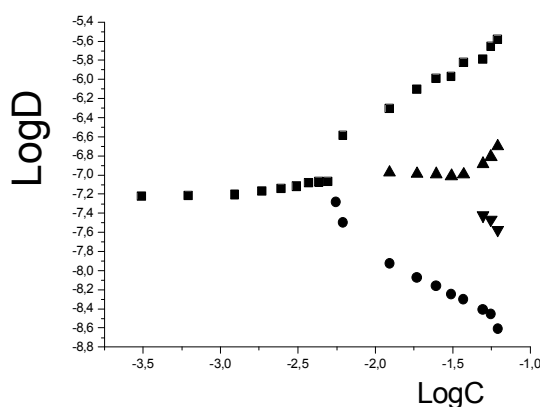


Рис.1. ПДАДМАХ в разбавленных и полуразбавленных растворах. $T = 25^{\circ}C$, $C[NaCl]=0.01M$.

В разбавленном режиме интенсивность рассеянного света растет с увеличением концентрации, а при переходе к полуразбавленному – начинает падать.

Аналогичные представленным на рис.1 зависимости коэффициента диффузии от концентрации полимера были обнаружены и для больших концентраций соли. Однако точка перехода из области разбавленных к области полуразбавленных растворов смещалась в сторону увеличения по концентрационной шкале по мере увеличения концентрации соли. Это объясняется уменьшением дебаевского радиуса, обусловленного экранированием электростатического взаимодействия находящимися в растворе ионами.

¹² Автор выражает признательность к.х.н., доц. Литманович Е.А. за помощь в подготовке тезисов.

Полимеризация метилметакрилата в присутствии производного триазина¹³

Ефремова Л.В., Ярмухамедова Э.И.

Студент, к.х.н.

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия.

E-mail: elvil@mail.ru

Целью работы было исследование радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА), инициированной пероксидом бензоила (ПБ) в присутствии 1,3,5 - триметил гексагидро - 1,3,5 – триазина (ТМТА).

Исследование радикальной полимеризации ММА инициированной системой ПБ - ТМТА, показало, что зависимость начальной скорости от концентрации добавки проходит через максимум при увеличении концентрации амина и затем, при дальнейшем увеличении концентрации добавки, снижается.

Повышение концентрации триазина приводит к снижению скорости полимеризации на стадии гель – эффекта и позволяет избежать нежелательного эффекта автоускорения полимеризации (рисунок).

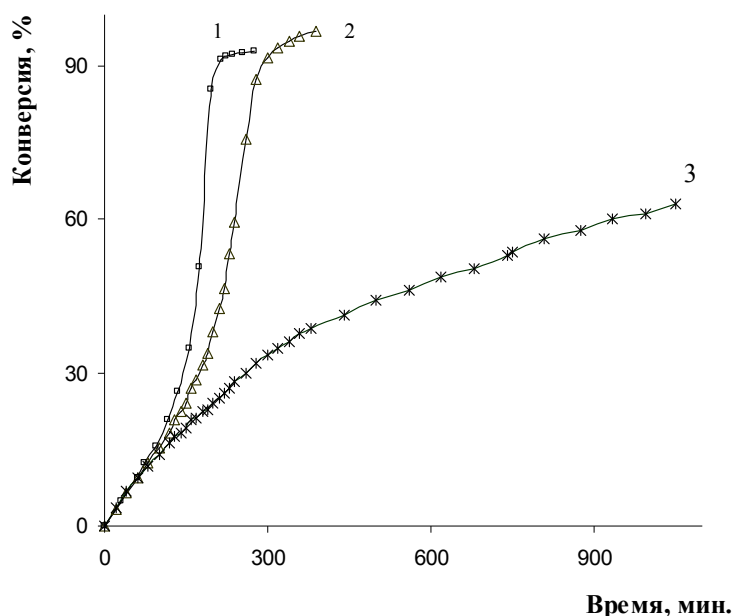


Рис. Кинетические зависимости полимеризации метилметакрилата в массе в присутствии пероксида бензоила (1), перексид бензоила – ТМТА (2-3). Температура полимеризации - 75°C. [Перексид бензоила]= 1.0×10^{-3} моль/л, [ТМТА] $\times 10^3$, моль/л: 0 (1), 1 (2), 2 (3).

Вероятно, это происходит в результате передачи цепи на добавку или вследствие взаимодействия инициатора и производного триазина.

При исследовании микроструктуры ПММА, синтезированного в присутствии ТМТА, обнаружено повышенное содержание синдио- и изотактических последовательностей в макромолекуле, по сравнению с образцами, полученными без амина.

¹³ Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант №08-03-00022а) и гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-2186.2008.3).

Новые полигетероарилены, содержащие сульфогруппы

Жаринова М.Ю.

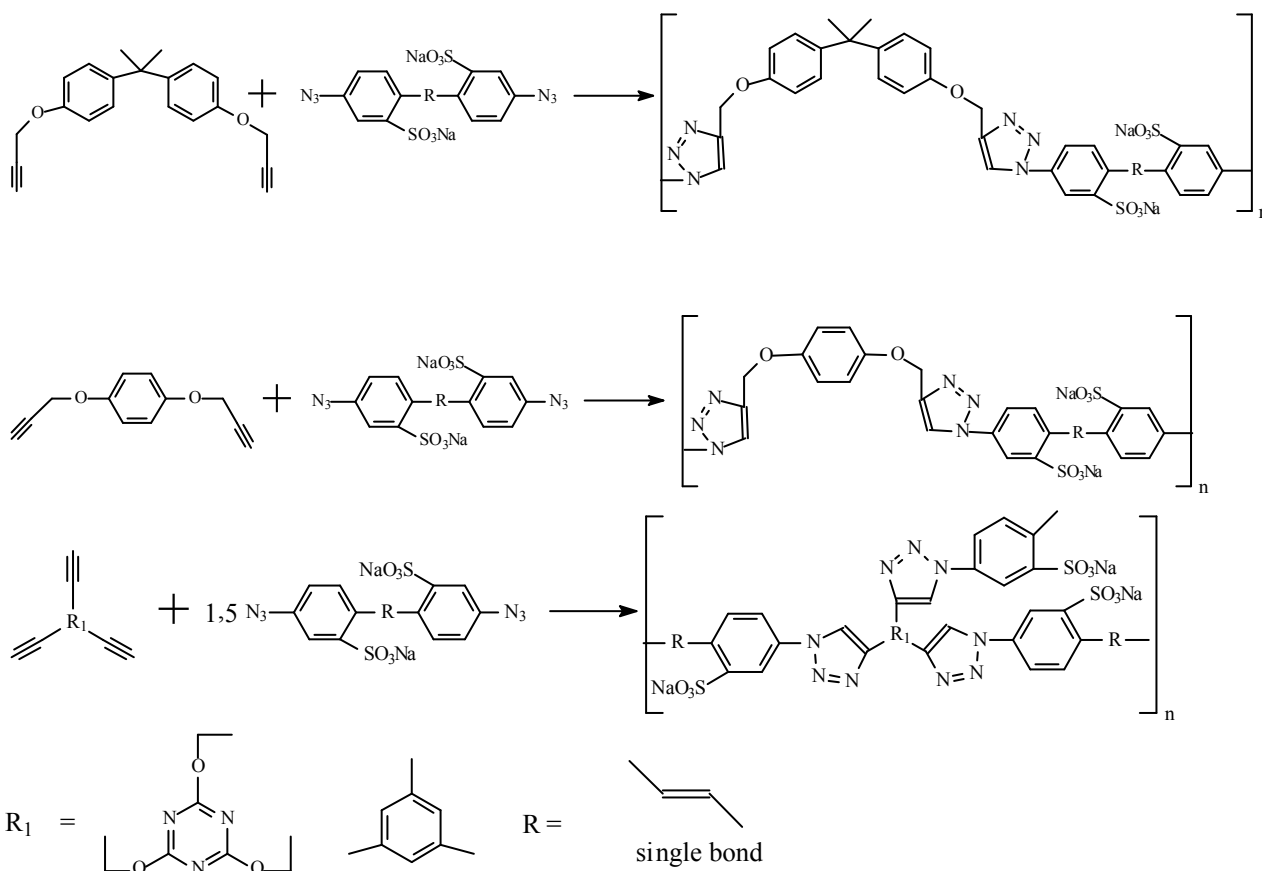
Аспирантка

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

E-mail: firebird@ineos.ac.ru

Реакция 1,3-диполярного присоединения азидов к терминальным ацетиленам может стать одним из эффективных способов синтеза как линейных, так и сетчатых политриазолов (ПТА). При использовании мономеров, содержащих сульфогруппы, можно получить полимеры для создания на их основе мембран низкотемпературных топливных элементов (ТЭ). Перспективность таких ПТА заключается в простоте их синтеза и доступности мономеров, а также устойчивости триазольного цикла к гидролизу, окислению и восстановлению.

В работе получен ряд линейных (на основе диазидов ароматических сульфокислот и пропаргиловых эфиров ароматических бис-фенолов) и сетчатых ПТА (при использовании трехфункциональных терминальных ацетиленов):



Синтез полимеров проводился в ДМСО при 70-100 °С в присутствии каталитических количеств Cu(I). Полученные ПТА обладают хорошими пленкообразующими свойствами для их последующих испытаний в качестве мембран ТЭ.

Литература

1. Tian, J., Wan, L., Huang, J., Hu, Y., Huang, F., Du, L., (2008) Preparation and properties of a new polytriazole resin made from dialkyne and triazide compounds and its composite // Polymer Bulletin №60, p. 457–465.
2. Chernykh, A., Agag, T., Ishida, H., (2009) Synthesis of linear polymers containing benzoxazine moieties in the main chain with high molecular design versatility via click reaction // Polymer №50, p. 382–390.

Изучение электретного состояния смесевых полимерных материалов на основе полиэтилена и бутадиен-нитрильного каучука

*Жигаева И. А.*¹⁴

Студентка

Ханипова Д.

Студентка

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

E-mail: zhigaeva_inna@mail.ru

Введение

Электреты – диэлектрики, способные длительно сохранять электрический заряд на своей поверхности и, тем самым, являться источником постоянного электрического поля. Объем применения полимерных электретов и приборов и устройств на их основе увеличивается с каждым годом [1]. В последнее время, в качестве основы для создания электретов все больше используют полимерные композиционные материалы [2]. Целью работы явилось изучение электретного состояния смесевых полимерных материалов.

Методы

Объектами исследования были выбраны полиэтилен (ПЭВД) и бутадиен-нитрильный каучук (СКН-26). Смешение осуществляли на микровальцах, приготовление пленок проводили прессованием. Электретирование осуществляли в коронном разряде. Измерение потенциала поверхности V_s проводили на приборе ИПЭП-1.

Результаты

Исследования показали, что зависимость V_s смесевых композиций от состава носит экстремальный характер: повышение электретных свойств смесей наблюдается только в

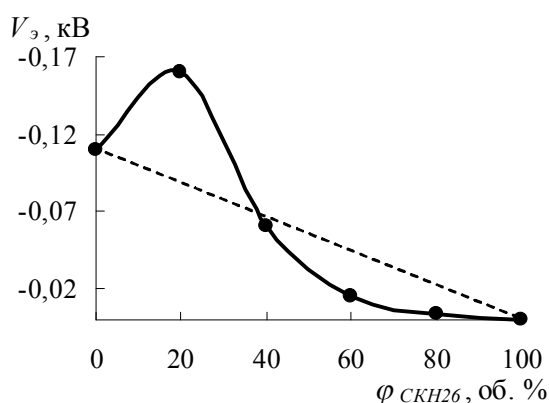


Рис. 1. Зависимость потенциала поверхности смесей ПЭВД – СКН-26 от содержания каучука.

том случае, когда дисперсионной средой является СКН-26, а дисперсной фазой – полиэтилен (рис. 1). Для данной полимерной пары возможен следующий механизм повышения электретных характеристик: полярные группы, являясь ловушками инжектированных носителей заряда, притягивая и удерживая их за счет сил кулоновского притяжения, определяют величины электретных свойств короноэлектретов. Неполярный полимер препятствует деполяризации, благодаря низким значениям электропроводности, которая определяет скорость переноса заряда к поверхности полимера и его релаксацию, то есть стабильность электрета.

В области средних составов смесь имеет две непрерывные фазы, образуя матричную структуру. Электропроводность такой смеси определяется электропроводностью полярного полимера и не позволяет долгое время сохранять электретное состояние.

Литература

1. Электреты. / Под ред. Г. Сесслера. М.: Мир, 1983.
2. Галиханов М.Ф. // Материаловедение. 2008. № 7. С. 15–29.

¹⁴ Авторы выражают признательность доценту, канд. техн. наук Галиханову М.Ф. за помощь в подготовке тезисов.

Определение термодинамических параметров связывания сополимеров на основе диметилсилоксана с липидными мембранами

Заборова Ольга Владимировна

студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: ollu4ka@yandex.ru

Амфифильные блок-сополимеры способны взаимодействовать с липидными мембранами клеток. Одним из наиболее важных следствий их встраивания в клеточные мембраны является подавление множественной лекарственной устойчивости (МЛУ) раковых клеток. До настоящего времени до конца не изучена связь строения амфифильных сополимеров с их воздействием на биологические мембраны. В результате теоретического рассмотрения процессов встраивания амфифильного сополимера в мембрану¹⁵ было предположено, что гидрофобный блок должен, во-первых, иметь большой объем, во-вторых, обладать значительной гибкостью. Кроме того, он должен обладать низкой термодинамической совместимостью с липидным бислоем. Всем указанным требованиям отвечает полидиметилсилоксан (ПДМС).

Ранее было обнаружено, что сополимеры на основе диметилсилоксана влияют на стабильность и проницаемость липидных мембран, а также ускоряют транс-мембранную миграцию липидов. Так, чередующийся сополимер диметилсилоксана с этиленоксидом имеет большую способность к порообразованию, нежели блочный. В то же время блочный сополимер эффективнее ускоряет флип-флоп липидов.

Поскольку в опытах на клетках и модельных мембранах мы наблюдаем эффект, усредненный по общему числу макромолекул, открытым остается вопрос: каким образом взаимосвязаны строение цепи полимера и его способность к встраиванию и возмущению структуры бислоя? Для ответа на этот вопрос следует определить термодинамические параметры связывания сополимеров с биологическими мембранами.

Константы распределения и теплоты связывания при встраивании сополимеров в липидный бислой, были определены при помощи метода изотермической титрующей калориметрии. Было показано, что сополимеры на основе диметилсилоксана эффективно связываются с липидным бислоем, причём, чем более гидрофобен сополимер, тем сильнее он связывается с бислоем.

¹⁵ Melik-Nubarov N.S., Krylova O.O. // Adv. Plan. Lip. Bilayers Liposomes. 2005 V. 2. № 5. P. 121.

Влияние циклического механотермического воздействия на реологические характеристики этилен пропиленовых каучуков

Завьялов Михаил Павлович, Шульгина Татьяна Вадимовна

Аспирант, студент

Воронежская государственная технологическая академия, факультет экологии и химической технологии, Воронеж, Россия

E-mail: windt@bk.ru

В переработке полимеров зачастую используют приборы принцип действия, которых основан на экструзии материала через калиброванное отверстие. Как пример можно привести прибор для определения показателя текучести расплавов термопластов ИИРТ, в котором реализуется плунжерное воздействие на полимерный материал. Поскольку при переработке полимер испытывает многократные периодические термомеханические воздействия, меняющие структуру макромолекул, целью работы являлось выяснение поведения этиленпропиленового предельного каучука в зависимости от условий испытаний на приборе ИИРТ.

В работе использовали образец из этиленпропиленового каучука «Dutral», свойства которого соответствовали государственным стандартам и техническим условиям РФ. Образцы для испытаний подготавливали и испытывали согласно стандартных и оригинальных методик. Эксперимент проводили в строго стабильных условиях: постоянного объема материала, нагрузки и времени испытания.

В основе эксперимента была заключена методика для определения показателя текучести расплава на стандартном приборе ИИРТ (ГОСТ 11645-73). При исследованиях использовали рабочую нагрузку в основном 149Н и температуры 100, 120, 140, 160, 180°C. В ходе данного испытания периодически (согласно стандарта) отбирали 3 пробы (навески) для последующего взвешивания и расчета среднего значения показателя текучести расплава J [г/10 мин.].

Анализ результатов исследований свидетельствует, что в ходе механотермического воздействия на каучук происходит снижение их текучести, т.е. увеличение вязкости расплава изучаемых полимеров в диапазоне температур от 100 до 120°C вплоть до потери ими текучести с увеличением числа рабочих циклов при исследованиях. При этом в данном интервале температур изменение вязкости расплава носит экстремальный характер, то есть после снижения текучести в ходе 15-20 рабочих циклов (для температур 120 и 100 °C соответственно), наблюдалось её увеличение на протяжении 50-80 рабочих циклов (для температур 120 и 100 °C соответственно), после чего с увеличением рабочих циклов происходило снижение текучести расплава, вплоть до потери образцом текучести при данных условиях. Увеличение температуры до 140, 160 и 180°C приводит к тому, что текучесть образца с увеличением количества циклов монотонно возрастает, до определённого значения при котором слабо меняется (90 – 100 рабочих циклов).

Таким образом, из полученных данных можно сделать оценку влияния температуры и количества циклов на свойства перерабатываемого каучука и дает предпосылки для проведения более глубоких исследований в данной области, а также в будущем более детального анализа поведения полимера в зависимости от условий течения.

Синтез и свойства новых жидкокристаллических триблоксополимеров с холестерической структурой

Иванов М.Г.¹, Бойко Н.И.², Черникова Е.В.³, Шibaев В.П.⁴

¹студент; ²доктор химических наук, в.н.с.; ³кандидат химических наук, доцент;

⁴доктор химических наук, профессор, зам. зав. кафедрой

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: taxack@mail.ru

Достижения в синтезе и изучении термотропных жидкокристаллических (ЖК) блоксополимеров, сочетающих наноразмерную организацию, обусловленную микрофазовым разделением отдельных блоков, со свойствами ЖК полимеров, в основном базировались на исследованиях блоксополимеров, построенных из аморфных и жидкокристаллических блоков. Мы полагаем, что сополимеры, состоящие только из ЖК блоков, могут проявлять необычное конкурентное поведение, обусловленное сочетанием фазово-разделённой супрамолекулярной структуры и собственного ЖК порядка внутри каждого блока.

Нами впервые предложен подход к макромолекулярному дизайну симметричных триблоксополимеров, состоящих из различных гребнеобразных ЖК блоков (рис. 1)

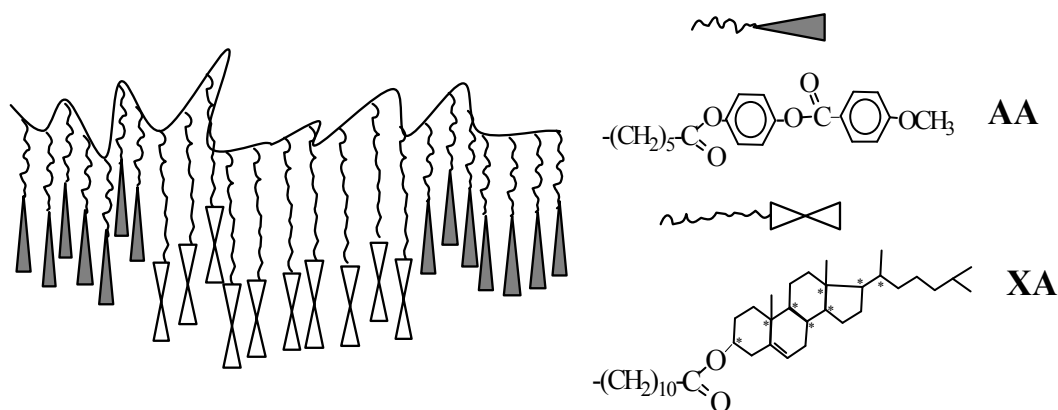


Рисунок 1. Химическая структура одного из синтезированных ЖК блоксополимеров

В работе была успешно проведена полимеризация фенолбензоатного (AA) и холестеринсодержащего (XA) акриловых мономеров по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ) с использованием ди-*трет*-бутилтретиокарбоната в качестве ОПЦ-агента, инициированная 2,2-азобис(изобутиронитрилом). Показано, что молекулярные массы полимеров линейно увеличиваются с конверсией, что является характерным признаком псевдоживой полимеризации, а образующиеся полимеры характеризуются низкими значениями коэффициентов полидисперсности. Фазовое поведение и оптические свойства синтезированных триблоксополимеров исследовались методами дифференциальной сканирующей калориметрии, поляризационной оптической микроскопии и спектрофотометрии. Установлено существование холестерической мезофазы, способной селективно отражать свет в видимой области.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 07-03-01089 и 08-03-00269).

Синтез и свойства терполимеров на основе ϵ -капролактама,

ω -додекалактама и ϵ -капролактона

Иванова А.В., Спиридонова Р.Р., Кочнев А.М.

Аспирант; доцент, к.х.н.; профессор, д.п.н.

*Казанский государственный технологический университет, институт полимеров,
Казань, Россия*

E-mail: ab_ivanova@mail.ru

Целью настоящей работы явилось получение терполимеров путем проведения анионной сополимеризации ω -додекалактама, ϵ -капролактама и ϵ -капролактона в присутствии каталитических количеств капролактамата натрия и 2,4-толуиленидиизоцианата в качестве активатора, установление влияния соотношения мономеров на основные свойства сополимеров.

Реакция сополимеризации проводилась в трехгорловой колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой в токе инертного газа – аргона при температуре 180 °С. Процесс проводился до получения вязкого продукта, после чего в течение 120 мин проводилась дополимеризация реакционной массы с целью уменьшения количества непрореагировавшего мономера.

Сополимеры представляли собой твердый полимерный продукт светло-желтого цвета, не растворимые в ряде сильнополярных растворителей (диметилформамиде, диметилсульфоксиде, хлороформе и ацетоне) при температурах, близких к температуре их кипения.

Очистка полученных продуктов от непрореагировавших мономеров осуществлялась методом экстракции в ацетоне в течение 8 часов. Выход полученных тройных систем изменялся от 72 до 91 %. Причем, из данных элементного анализа видно, что наиболее реакционно-способным соединением в данных условиях является ϵ -капролактама, а наименее - ϵ -капролактон.

Строение полученных сополиамидоэфиров изучалась с помощью ИК Фурье-спектроскопии средней области. В ИК-спектрах продукта после экстракции обнаруживаются характеристические полосы, подтверждающие наличие в структуре сополимера как лактамных, так и лактонных звеньев.

Монотонный характер термогравиметрических, термомеханических кривых, наличие одной эндотермы плавления, а также одного времени спин-спиновой релаксации подтверждают образование сополимерного продукта, а не смеси соответствующих гомополимеров.

Температуры размягчения, полученные при анализе термомеханических кривых, варьировались в диапазоне от 80 до 180 °С, причем наименьшие значения наблюдались при избытке полиэфирной составляющей. Значения ПТР для сополимерных продуктов находятся в области от 2 до 8,5 г/10 мин в температурном интервале от 100 до 220 °С, в то время как подобные значения ПТР гомополимеров лактамов лежат в области температур от 200 до 230 °С. Выше указанные данные свидетельствуют о том, что все полученные сополимеры могут перерабатываться в изделия литьем под давлением.

С целью оптимизации поиска синергических составов был использован симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента. Полученные данные позволяют выделить 2 оптимальные по свойствам области, не только не уступающие свойствам соответствующих гомополимеров, но даже превосходящие их по некоторым показателям.

Из вышеприведенных данных видно, что возможно получение тройных сополиамидоэфирных систем с необходимым сочетанием физико-механических параметров, водопоглощения, которые обладают более низкими температурами переработки, по сравнению с гомополимерами лактамов.

Синтез привитых сополимеров с полиимидной основной и поли(мет)акрилатными боковыми цепями

Ильгач Д.М.¹⁶

Студент СПГУ, химический факультет

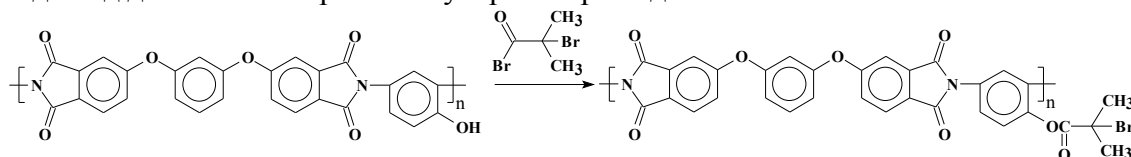
Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

E-mail: rus-spb@inbox.ru

Осуществлен синтез новых полимеризационно-поликонденсационных привитых сополимеров, состоящих из основной полиимидной (ПИ) цепи и боковых цепей виниловых полимеров. ПИ цепь способна придать сополимеру высокие термомеханические свойства, а поливиниловые цепи могут придавать сополимерной системе новые функциональные свойства (растворимость, НЛО свойства и др.), что открывает пути для разработки материалов с перспективными техническими характеристиками.

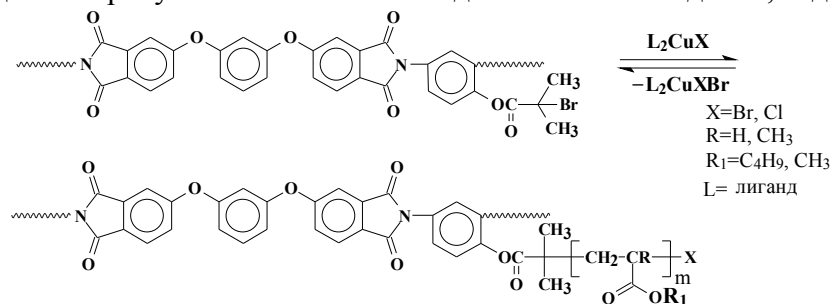
Синтез сополимеров проводили методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) (мет)акриловых мономеров на мультицентровом полиимидном инициаторе (ПИМИ). В качестве мономеров были использованы (мет)акрилаты: *n*-бутилакрилат, *трет*-бутилакрилат и метилметакрилат.

Получение ПИМИ проводили путем реакции в цепях гидроксилсодержащего полиимида под действием 2-бром-изобутироил-бромида:



Степень замещения гидроксильных групп определяли по спектрам ¹H ЯМР. Были определены оптимальные условия, позволяющие достичь ~100 %-ого содержания иницирующих групп, что соответствует способности ПИМИ инициировать рост боковых поливиниловых цепей практически от каждого звена.

Контролируемую радикальную полимеризацию (мет)акрилатов на ПИМИ проводили в присутствии комплексов одновалентной меди с 2,2'-дипиридилем:



Мольное соотношение иницирующих групп к мономеру составляло 1/100. Т.к. ПИМИ нерастворим в (мет)акриловых мономерах, реакцию проводили, используя в качестве растворителя ДМФ, N-МП, смесь N-МП и диоксана. Состав полученных привитых сополимеров контролировали с помощью методов ТСХ, ЯМР, ИК-спектроскопии и ГПХ.

Показано, что природа растворителя и винилового мономера существенно влияет на процесс контролируемой радикальной полимеризации. В случае полимеризации акрилатов в среде амидных растворителей выделенные сополимеры содержали привитые цепочки в 5-10 звеньев, что, вероятно, связано с передачей цепи. При полимеризации метакрилата в тех же условиях длина привитых цепей близка к 100 звеньев. Молекулярно-массовые характеристики этих сополимеров по данным ГПХ составили: $M_n \sim 110 \times 10^3$, $M_w \sim 220 \times 10^3$, $M_w/M_n \sim 2$.

¹⁶ Автор выражает благодарность д.х.н. Якиманскому А.В. и к.х.н. Мелешко Т.К. за помощь в подготовке тезисов.

Нанокompозитные эпоксидные связующие для армированных пластиков

Ильин Сергей Олегович

Аспирант

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: s.o.ilyin@gmail.com

Эпоксипластики находят широкое применение в авиа- и космической технике, в авто-, судо- и машиностроении для изготовления элементов конструкций, композитной брони, радиопрозрачного материала. Задача работы состоит в повышении эксплуатационных характеристик армированных пластиков путем введения в их состав наполнителей с наноразмерными частицами. Их введение позволяет повысить такие важные свойства композиционных материалов как прочность, модуль, ударная вязкость, тепло- и термостойкость, а также снизить их горючесть.

Важнейшей характеристикой армированного пластика является величина адгезионного взаимодействия между связующим и армирующим элементом. Рассмотрено влияние концентрации нанонаполнителя в связующем на величину адгезии к волокну. Показана экстремальная зависимость адгезионной прочности волокно - связующее от концентрации наночастиц. При использовании модифицированного монтмориллонита (ММТ), удалось повысить величину адгезии к арамидному волокну на 33 %, в случае введения наноалмазов – до 25 % и углеродных нанотрубок (УНТ) – до 40 % от исходной величины.

Выявлен рост прочности микропластиков с повышением концентрации наполнителя. Так, для связующего, содержащего 1 масс.% наполнителя, в случае ММТ наблюдалось возрастание прочности на 5.5 %, для наноалмазов – на 3 %, УНТ – на 9 % от исходного связующего, не содержащего в своем составе наночастиц.

Одной из важных характеристик полимерных композиционных материалов является их термостойкость, которую определяет температура стеклования полимера. Установлено, что для полностью отвержденных систем, в независимости от типа модификатора, температура стеклования полимера снижается не более чем на 5 °С, а в случае недоотвержденных систем возрастает до значений характерных для полностью отвержденных систем.

Ударная вязкость армированного пластика зависит от величины ударной вязкости самого связующего. Показано, что при наполнении наноалмазами происходит рост ударной прочности в 2.5, ММТ и УНТ - в 4 раза по сравнению с ненаполненным связующим.

На совокупность свойств композита влияет степень дисперсности наночастиц в связующем, равномерность их распределения и отсутствие агломератов. Опробованы различные методы введения наночастиц в систему и произведена оценка степени диспергирования посредством оптической микроскопии и с помощью изучения реологического поведения связующего. Изучена эффективность распределения наночастиц в связующем на конечные свойства композиционного материала.

До настоящего времени в большинстве работ, посвященных нанокompозитам, не рассматривались особенности использования наполненных полимерных матриц в качестве связующего, и практически отсутствуют данные по влиянию модификации связующих нанонаполнителями на конечные свойства армированных пластиков и экономическую целесообразность подобной модификации. Несмотря на высокую стоимость исходных нанонаполнителей, вводимое в полимер их количество достаточно мало (не более 2-3%, а в ряде случаев и до 0.1%). Учитывая же относительно высокую стоимость армирующих наполнителей, эпоксидного олигомера и отвердителя, можно говорить о конечном возрастании себестоимости материала не более чем на 3%. При этом повышение удельных механических свойств позволит изготавливать элементы аэрокосмической техники более тонкими и легкими.

Закономерности формирования и стабильность комплексов поверхностно-активных веществ с сополимерами N-метакрилоиламиноглюкозы - метакриловая кислота¹⁷

Иманбаев Р. Т.², Никитичева А. А.³, Левит М. Л.⁴

Инженер-исследователь², магистр³, младший научный сотрудник⁴

Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук^{2,4}, Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет³

e-mail: indigo.sp@mail.ru

Карбоксилсодержащие сополимеры на основе N-метакрилоиламиноглюкозы (МАГ) являются новыми перспективными полимерами-носителями биологически активных веществ (БАВ).

В настоящей работе изучали формирование и стабильность комплексов сополимеров МАГ-метакриловая кислота (МАК) с дифильными ионами поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладающими антисептической активностью, диметилбензилдециламмоний хлоридом и диметибензиллауриаммоний хлоридом методом поляризованной люминесценции. Этот метод позволяет определять наносекундные времена релаксации, характеризующие внутримолекулярную подвижность полимерных цепей в растворе – чувствительный индикатор формирования внутри- и межмолекулярных контактов. Были синтезированы люминесцентно-меченые сополимеры МАГ-МАК различного состава, содержащие антраценовые люминесцирующие метки. На основе разработанной ранее методики определяли степень заполнения ионогенных групп сополимера ионами ПАВ (θ) и равновесные константы устойчивости комплекса ($K_{уст}$).

Анализ полученных экспериментальных результатов показывает, что формирование исследованных комплексов ПАВ-сополимер определяется электростатическими взаимодействиями ионизованных групп карбоксилсодержащего сополимера с ионами ПАВ и гидрофобными взаимодействиями алкильных цепей ПАВ. При увеличении алкильной цепи ПАВ от 10 до 12 углеродных атомов $K_{уст}$ возрастает на 1,5-2 порядка (от $1,3 \times 10^2$ до $2,5 \times 10^3$ при $\theta=0,2$). Взаимодействие ПАВ-сополимер носит кооперативный характер, так как $K_{уст}$ существенно возрастает при увеличении θ . В водных растворах сополимеров в неионизованном и слабоионизованном состояниях обнаружено заметное влияние состава сополимера на формирование комплекса. Сополимеры с высоким содержанием звеньев МАК не способны в этих условиях участвовать в образовании комплекса, что связано с формированием в таких сополимерах элементов внутренней структуры, препятствующих их взаимодействию с ионами ПАВ.

Обнаружено, что увеличение содержания звеньев МАК от 26 до 45 мол.%, не влияет на устойчивость комплекса, а при дальнейшем возрастании их содержания до 80 мол. % $K_{равн}$ резко возрастает (от $1,7 \times 10^3$ до величины $>10^5$ при $\theta=0,2$). Увеличение ионной силы раствора оказывает существенное дестабилизирующее действие на исследованные комплексы ПАВ-сополимер. Ионная сила раствора 0.01 препятствует образованию комплексов ПАВ с сополимерами с низким содержанием звеньев МАК, а ионная сила раствора 0.1 полностью блокирует возможность образования комплексов ПАВ с сополимерами при любом содержании звеньев МАК. Полученные результаты позволяют направленно изменять устойчивость комплексов ПАВ-сополимер для достижения их оптимального биологического функционирования.

¹⁷ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта РФФИ №08-03-00324.

Изучение кинетики окисления изопренового каучука СКИ-3 в присутствии противостарителя – агидола 1.

Казакова А.С.¹⁸

Аспирант

*Воронежская государственная технологическая академия,
факультет экологии и химической технологии, Воронеж, Россия*

E- mail: kastpp@inbox.ru

Из литературы [1] известно, что основным химическим процессом при старении является окисление полимера. При этом изменение (ухудшение) свойств полимерных материалов происходит вследствие деструкции, структурирования и других химических превращений в макромолекулах. Целесообразным представляется описание процесса старения полимеров с учетом термофлуктуационно-активационной теории.

Изучение процессов окисления под воздействием различных факторов проводилось с использованием серийного каучука СКИ-3 и противостарителя 2,6-Ди-трет-бутил-4-метилфенола (агидол 1). Исследования проводились на образцах-пленках, толщиной 20 мкм. Композиции получали растворением каучука и противостарителя (в количестве от 0,05 до 2,0 масс.ч.) в толуоле. Образцы подвергались окислению при температуре 100⁰С.

Ранее установлено [2], что в соответствии с термофлуктуационно-активационной теорией, кинетика изменения характеристической вязкости чистого каучука СКИ-3 характеризуется наличием первого спада в начале прогрева (в течение первых 1-2 ч), связанного с термофлуктуационным распадом каучука по межмономерным и другим слабым (дефектным) местам без изменения количества –СН₂- и –С=C- групп; и второго спада, происходящего при участии кислорода. Эти данные нашли подтверждение в наших исследованиях по изучению характеристической вязкости и ИК-спектров окисленных и исходных образцов.

Анализ экспериментальных данных показал, что у образцов, содержащих в своем составе агидол 1, наблюдается первый спад характеристической вязкости (в течение первых 1-2 ч прогрева), связанный как и для исходного СКИ-3 с термофлуктуационным распадом каучука по межмономерным связям и другим ослабленным местам. Вероятно, по ослабленным связям идет реакция каучука с противостарителем, что подтверждается постоянством значений характеристической вязкости в интервале времени 2-15 ч. На втором этапе прогрева (15-20 ч) наблюдается значительно меньший спад характеристической вязкости, а по данным ИКС - практически полное отсутствие каких либо кислородсодержащих групп, образующихся при реакциях окисления, по сравнению с исходным полиизопреном.

Таким образом, установлено, что в реакциях окисления образование активных центров в макромолекуле происходит, главным образом, вследствие термофлуктуаций, а не под воздействием химических реакций, в том числе с участием кислорода. Спад характеристической вязкости на первом этапе прогрева, у образцов, содержащих агидол 1, указывает на его взаимодействие со свободными радикалами (полимерными, перекисными) уже после образования активных центров. Возрастание характеристической вязкости на протяжении всего эксперимента (45 ч) происходит постепенно при дозировках противостарителя от 0,05 до 2,0 масс. ч., соответственно.

Литература

- [1] Шутилин Ю.Ф. (2003) Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров. Воронеж.: Изд-во ВГТА.
- [2] Шутилин Ю.Ф., Корнеева О.С и др (2007) Особенности кинетики окисления пленок карбоцепных каучуков // Каучук и резина. №4.

¹⁸ Автор выражает признательность профессору, д.т.н. Шутилину Ю.Ф. за помощь в подготовке тезисов.

Устойчивость последовательно адсорбированных полиэлектролитов

Калашикова И.В., Малинин А.С.

Студент 1 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: kalashnikova_i@mail.ru

Последовательная адсорбция полиэлектролитов, приводящая к созданию полимерных нанослоёв и/или нанокомпозитов на различного рода поверхностях, является перспективным, экономически выгодным, технически простым методом модификации поверхностей. Используя такой метод, можно создавать биосенсоры, наполнители для хроматографических колонок, гетерогенные катализаторы и пр. Для эффективного использования данного метода, необходимо выяснить устойчивость образующихся наноструктур полиэлектролитов. В данной работе проводилась адсорбция синтетических полиэлектролитов на отрицательно заряженную поверхность боросиликатных стеклянных микросфер (средний диаметр микросферы составлял 5 мкм). В качестве поликатиона нами был выбран поли-4-винилпиридин со степенью алкилирования 25%, 50% и 98%, а полианиона – флуоресцентно меченный полиакрилат натрия с молекулярной массой 1200, 2100, 8000, 30000 и 100000. Устойчивость каждого последовательно адсорбированного слоя исследовали в 4М растворе NaCl.

Было показано, что первый слой поликатиона не десорбируется с поверхности отрицательно заряженных стеклянных микросфер ни при добавлении низкомолекулярного электролита (NaCl), ни при добавлении противоположно заряженного полиэлектролита (полиакрилата натрия). Комплекс поликатион-полианион также остается устойчивым при ионной силе раствора вплоть до 4М и не зависит от степени полимеризации полианиона. Полученные в работе результаты позволяют использовать метод последовательной адсорбции полиэлектролитов для изменения заряда поверхности, получения носителей для ионно-обменной и аффинной хроматографии, микрокапсул и других конечных продуктов.

Литература

1. Decher G. Multilayer Thin Films. 2003, p. 1 – 46.
2. Ladam G., Schaad P., Voegel J. C., Schaaf P., Decher G., Guisnier F //Langmiur 2000, 16, 1249 - 1255 .
3. Pointu D., Decher G. //Actualites GFP 2000, Bulletin No 88,3.
4. Schlenoff J. F., Dubas S. T. //Macromolecules 2001, 34, 592 – 598.
5. Joanny J-F., Castelnovo M. Multilayer Thin Films. 2003, p. 87 –97.
6. Decher G. // Science, 1997, 277, 1232.
7. Andelman D., Joanny J-F. //C. R. Acad. Sci. Paris IV 2000, 1, 1153.

Устойчивость последовательно адсорбированных полиэлектролитов

Калашникова И.В., Малинин А.С.

Студент 1 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: kalashnikova_i@mail.ru

Последовательная адсорбция полиэлектролитов, приводящая к созданию полимерных нанослоёв и/или нанокомпозитов на различного рода поверхностях, является перспективным, экономически выгодным, технически простым методом модификации поверхностей. Используя такой метод, можно создавать биосенсоры, наполнители для хроматографических колонок, гетерогенные катализаторы и пр. Для эффективного использования данного метода, необходимо выяснить устойчивость образующихся наноструктур полиэлектролитов. В данной работе проводилась адсорбция синтетических полиэлектролитов на отрицательно заряженную поверхность боросиликатных стеклянных микросфер (средний диаметр микросферы составлял 5 мкм). В качестве поликатиона нами был выбран поли-4-винилпиридин со степенью алкилирования 25%, 50% и 98%, а полианиона – флуоресцентно меченный полиакрилат натрия с молекулярной массой 1200, 2100, 8000, 30000 и 100000. Устойчивость каждого последовательно адсорбированного слоя исследовали в 4М растворе NaCl.

Было показано, что первый слой поликатиона не десорбируется с поверхности отрицательно заряженных стеклянных микросфер ни при добавлении низкомолекулярного электролита (NaCl), ни при добавлении противоположно заряженного полиэлектролита (полиакрилата натрия). Комплекс поликатион-полианион также остается устойчивым при ионной силе раствора вплоть до 4М и не зависит от степени полимеризации полианиона. Полученные в работе результаты позволяют использовать метод последовательной адсорбции полиэлектролитов для изменения заряда поверхности, получения носителей для ионно-обменной и аффинной хроматографии, микрокапсул и других конечных продуктов.

Литература

8. Decher G. Multilayer Thin Films. 2003, p. 1 – 46.
9. Ladam G., Schaad P., Voegel J. C., Schaaf P., Decher G., Guisnier F //Langmiur 2000, 16, 1249 - 1255 .
10. Pointu D., Decher G. //Actualites GFP 2000, Bulletin No 88,3.
11. Schlenoff J. F., Dubas S. T. //Macromolecules 2001, 34, 592 – 598.
12. Joanny J-F., Castelnovo M. Multilayer Thin Films. 2003, p. 87 –97.
13. Decher G. // Science, 1997, 277, 1232.
14. Andelman D., Joanny J-F. //C. R. Acad. Sci. Paris IV 2000, 1, 1153.

Моделирование процесса растворения гранулированного полимера

Каленова О.С.

Старший преподаватель

ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия

e-mail: piaxt@isuct.ru

Технология получения порошковых полимерных материалов по методу осаждения из растворов при их охлаждении включает стадии приготовления раствора полимера, диспергирования его в воде и удаления растворителя из системы. Поскольку стадия приготовления концентрированного раствора является наиболее продолжительной в технологическом цикле, то была разработана математическая модель процесса растворения полимера в емкостном аппарате с мешалкой, учитывающая влияние основных режимно-технологических параметров на кинетику растворения и позволяющая прогнозировать длительность процесса.

Математическое описание отражает два протекающих в системе массообменных процесса: проникновение растворителя в макромолекулу и растворение полимера. Процесс набухания моделируется как диффузия молекул растворителя в полимер. Распределение концентрации растворителя C_S по радиусу шарообразной частицы описывается уравнением (1). Краевые условия представлены следующими соотношениями: условием симметрии (2); концентрация на поверхности $C_{SW}(t)$ принимается соответствующей предельной степени набухания при данной температуре (3); в начальный момент времени концентрация растворителя в полимере равна нулю (4). Конкурирующие процессы набухания и растворения полимера приводят к изменению размера полимерной частицы. Радиус гранулы рассчитывается по соотношению (5), среднеобъемная концентрация растворителя в грануле определяется из уравнения (6):

$$\partial C_S / \partial \tau = \left(D(t) / R^2 \right) \left(\partial^2 C_S / \partial x^2 + 2 \partial C_S / x \partial x \right), \quad 0 < x < 1, \quad \tau > 0, \quad (1)$$

$$\partial C_S(0, \tau) / \partial x = 0, \quad (2) \quad C_S(1, \tau) = C_{SW}(t), \quad (3) \quad C_S(x, 0) = 0, \quad (4)$$

$$R = \sqrt[3]{3m_{Pg} (1/\rho_P + C_{Sg}/\rho_S) / 4\pi}, \quad (5) \quad C_{Sg} = 3 \int_0^1 x^2 C_S(x, \tau) dx. \quad (6)$$

В процессе набухания концентрация растворителя внутри гранулы возрастает и в некоторый момент времени на поверхности полимерной частицы достигает состояния подвижного геля соответствующего возможности отрыва макромолекул. Далее одновременно протекают два процесса: диффузия растворителя в полимер и переход макромолекул в раствор. Последний приводит к уменьшению массы полимера в грануле.

Изменение массы полимера в грануле характеризуется уравнением (7), концентрация полимера в растворе определялась по выражению (9). Концентрация растворителя в полимере, соответствующая состоянию подвижного геля C_{SG} , и в набухшем слое на поверхности гранулы C_{SW} определяется по регрессионным соотношениям, полученным путем обработки фазовой диаграммы для системы полимер-растворитель. Температура системы t определяется из уравнения теплового баланса (10).

$$dm_{Pg} / d\tau = -4\pi R^2 \beta (C_{PSW} - C_{PL}) \Phi, \quad (7)$$

$$\Phi = 0 \text{ при } C_S(1, \tau) < C_{SG}(t), \quad \Phi = 1 \text{ при } C_S(1, \tau) \geq C_{SG}(t). \quad (8)$$

$$C_{PL} = \frac{m_P - m_{Pg} N_g}{m_S - m_{Pg} N_g C_{Sg}}, \quad (9) \quad (c_S m_S + c_P m_P) \frac{dt}{d\tau} = KF(t_T - t) - Q_{II}. \quad (10)$$

Сопоставление опытных и расчетных данных для системы полиэтилен низкой плотности – толуол показывает их хорошее соответствие.

Синтез гибридных полимерных систем на основе анионных полиэлектролитов и фрагментов нано-структурирующих белков капсида ВИЧ¹⁹

Карасева Е.Н.²⁰

Аспирант

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: catherinakaraseva@yandex.ru

Самосборка вирус-специфических биополимеров в нано-частицы (вирионы) на выходе из инфицированной клетки и обратная дезинтеграция вирионов в процессе инфицирования новых клеток играют критическую роль в жизненном цикле вирусов и распространении вирусных заболеваний. Поэтому создание искусственных инструментов избирательной контр-интервенции в эти процессы открывает новые возможности высокоэффективной противовирусной защиты. Молекулярным базисом для решения этой задачи могут стать гибридные полимерные системы, включающие в свой состав фрагменты наноструктурирующих белков капсида вирусов.

В данной работе выполнен синтез полипептидных фрагментов матриксного белка p17 (МА) семейства капсид-формирующих gag белков вируса иммунодефицита человека (ВИЧ) – инфекционного возбудителя заболевания СПИД - и осуществлена их ковалентная конъюгация с синтетическим карбокси-кислотным имитатором полимерного остова нуклеиновых кислот.

Пептиды, воспроизводящие регион 2-4 спиралей p17, ответственный за взаимное распознавание и самоагрегацию вирусного белка, были синтезированы твердофазным методом с использованием Вос-стратегии согласно описанному протоколу [1] в проточном реакторе, снабженном системой свеллографического мониторинга для непрерывной регистрации изменения объема пептидполимера. Получен набор полипептидов в диапазоне от 15 до 33 аминокислотных остатков в форме моно-амино функциональных реагентов, где положение незащищенной аминогруппы, удаленной от полипептидного остова на дистанцию тетраметиленового мостика остатков лизина и предназначенной для прививки к синтетическому полимеру, региоселективно регулировали в процессе синтеза. Контроль чистоты продуктов проводили с применением хроматографических и масс-спектрометрических (MALDI) методов. В параллельных опытах получали также флуоресцентно меченные полипептидные аналоги с варьируемым расположением меток.

Для последующей прививки пептидов на карбоксилатный имитатор полимерного остова нуклеиновых кислот использовали его реакционно-активный полиангидридный предшественник, полученный методом чередующейся циклосополимеризации малеинового ангидрида с дивиниловым эфиром.

Конъюгацию пептидов с полиангидридом проводили в растворе ДМФА при 45°C в присутствии триэтиламина. Выделенный из реакционной смеси полупродукт подвергали исчерпывающему гидролизу по остаточным ангидридным группам, получая водорастворимую полунатриевую соль, и очищали от ковалентно не связанных с полимером примесей многоцикловой ультрафильтрацией с пропускающей способностью мембран $MM \leq 3000$. Конечные продукты выделяли лиофильной сушкой.

Полученные гибридно-полимерные продукты подготовлены для биологических испытаний в качестве ВИЧ-ингибиторов.

Литература

1. Rodionov I.L., Baru M.B., Ivanov V.T. A swellographic approach to monitoring continuous flow solid phase peptide synthesis. // Peptide Res, 1992, v. 5 (2), P. 119-125.

¹⁹ Работы выполнены в сотрудничестве с НИФ Здоровья при частичной поддержке грантов МНТЦ 3272; РФФИ (06-04-89402)-NWO (047.017.026) «Полимеры в наномедицине»

²⁰ Автор выражает признательность с.н.с. ФИБХ РАН Родионову И.Л. за помощь в пептидном синтезе.

Радиационная эмульсионная полимеризация акрилонитрила

Касьянова Е.А.¹

аспирант

Обнинский государственный технический университет атомной энергетики, Обнинск,
Россия

E-mail: kasyanova@pochta.ru

Известно, что обязательным условием получения из полиакрилонитрила углеродных волокон высокой прочности является высокая степень ориентации макромолекул и, соответственно, высокая прочность исходного волокна, которая в общем случае должна возрастать с молекулярной массой полимера. Повышение молекулярной массы до 500 000 и выше позволяет получать полиакрилонитрильные волокна с прочностью до 1.0 ГПа.

Одним из перспективных направлений решения задачи получения высокомолекулярного полиакрилонитрила является радиационная эмульсионная полимеризация (РЭП), так как позволяет удачно сочетать положительные стороны радиационного инициирования и эмульсионной полимеризации и получать полимеры с высокой молекулярной массой.

Цель работы – исследование закономерностей синтеза высокомолекулярного полиакрилонитрила методом радиационной эмульсионной полимеризации.

Изучено влияние мощности поглощенной дозы, температуры, концентрации мономера в исходной эмульсии на кинетику полимеризации и свойства полиакрилонитрила.

Кинетические исследования показали, что РЭП протекает с высокой скоростью и при поглощенной дозе ~1 кГр степень конверсии составляет более 90%.

Мощность поглощенной дозы (I) оказывает существенное влияние на скорость процесса – $w \sim I^{0.8-1.0}$ и на молекулярную массу получаемого полимера. Была определена оптимальная мощность дозы, которая составляет 0.05-0.10 Гр/с.

Изучено влияние концентрации акрилонитрила в исходной эмульсии на молекулярную массу полиакрилонитрила. Показано, что основным параметром процесса, определяющим величину молекулярной массы полиакрилонитрила, является содержание акрилонитрила в исходной эмульсии: при увеличении концентрации акрилонитрила $c_{АН}$ с 8 до 16 % молекулярная масса M_v увеличивается с 400 000 до 1 000 000 (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние условий полимеризации на молекулярную массу полиакрилонитрила

№	$c_{АН}$, мас. %	$c_{Э}$, мас. %	T , °С	$[\eta]$, дл/г	$M_v \cdot 10^{-3}$
1	8	0,01	30	3,7	420
2	8	0,01	50	3,6	400
3	12	0,2	25	6,4	880
4	12	0,02	30	5,9	780
5	12	0,02	60	5,4	700
6	16	0,005	45	7,0	1000

Таким образом, в работе показано, что радиационная эмульсионная полимеризация является гибким способом получения полиакрилонитрила с требуемыми характеристиками.

¹ Автор выражает благодарность научному руководителю, д.х.н. Дуфлоту В.Р. и к.х.н. Поликарпову В.В. ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова».

Модификация клеевых составов на основе полихлоропрена элементсодержащими соединениями

Кейбал Н. А.

кандидат технических наук

*Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного
технического университета, Волжский, Россия*

E-mail: keibal@km.ru

Изучена возможность применения элементсодержащих соединений как эффективных промоторов адгезии клеевых составов на основе полихлоропрена при склеивании вулканизированных резин на основе различных каучуков друг с другом.

В настоящее время актуальной проблемой является получение синтетического клея, способного склеивать любые материалы, образуя прочные, надежные и долговечные соединения.

Указанная проблема решается двумя путями - разработкой рецептур новых клеев, и модификацией уже известных клеевых композиций новыми высокоэффективными добавками, способствующими повышению адгезии. Решение проблемы по первому пути с технологической и экономической точки зрения не всегда выгодно для действующих производств, и поэтому использование химически активных промоторов адгезии, вводимых в клеевые составы в незначительных количествах и обеспечивающих повышение эксплуатационных свойств клеев, выпускаемых в промышленном масштабе, является актуальной задачей.

Широкие возможности для повышения прочности многослойных резиновых изделий открываются при использовании клеев с активными функциональными группами. Увеличение числа функциональных групп в клеях возможно за счет введения в них некоторых добавок, что позволяет повысить адгезию к резинам из неполярных и полярных каучуков. Наиболее широкое применение в данной области находят клеи на основе хлоропреновых каучуков, поэтому улучшение адгезионных показателей указанных клеевых составов путем их модификации представляется наиболее перспективным.

Исходя из вышеизложенного, целью работы является исследование влияния азот-, фосфорсодержащих модифицирующих добавок на адгезионные свойства клеевых композиций на основе полихлоропрена.

Нами установлено, что введение в клеевые составы на основе полихлоропрена элементсодержащих промоторов адгезии в микроколичествах, порядка 0,1-3,0% способствует значительному повышению прочности клеевого крепления вулканизированных резин на основе различных каучуков, в среднем в 0,5-3,5 раза.

Необходимо отметить, что указанные элементсодержащие соединения ранее не использовались как промоторы адгезии клеевых составов. Поэтому исследования в данном направлении представляют несомненный интерес.

Мы предполагаем, что причиной повышения адгезионных показателей исследованных клеевых составов является увеличение концентрации полярных групп при взаимодействии элементсодержащих промоторов адгезии с подвижными аллильными атомами хлора в макромолекулах хлоропренового каучука, что способствует увеличению подвижности макромолекулы и более глубокой диффузии ее участков во внутренние слои склеиваемых вулканизатов.

Таким образом, внедрение разработанной технологии модификации клеевых составов элементсодержащими соединениями позволит получать конструкционные изделия на основе различных каучуков по прочностным показателям не уступающие монолитным изделиям.

Литература

1. Вильнав Ж.-Ж. (2007) Клеевые соединения / М.: Техносфера, 2007.
2. Кардашов Д.А. (1976) Синтетические клеи / М.: Химия, 1976.

Подвижность остова ДНК¹

Кикоть И.П.

Аспирант

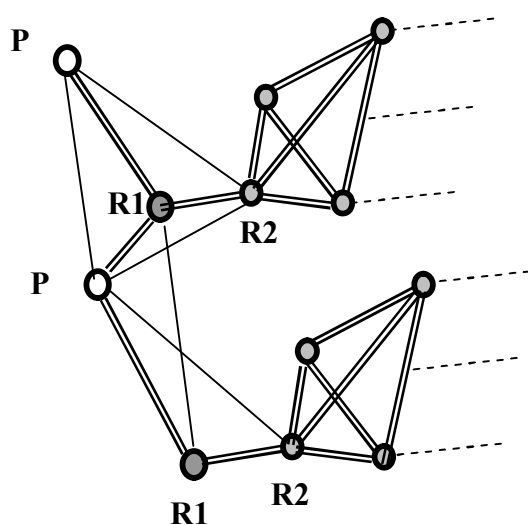
Учреждение Российской академии наук Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, Косыгина 4, Москва 119991, Россия

irakikotx@gmail.com

Исследованию структуры и подвижности ДНК всегда уделялось большое внимание в связи с ее биологической ролью, а в последние годы - благодаря новым технологическими направлениями, в которых молекулы ДНК используются для создания многофункциональных гибридных материалов. Одним из эффективных методов изучения молекулы ДНК и ее комплексов с другими структурами является компьютерное моделирование, позволяющее изучать структуру и физические свойства таких систем на молекулярном и мезоскопическом уровнях. Однако в настоящее время использование имеющихся молекулярных моделей ДНК ограничено лишь небольшими пространственно-временными масштабами. В связи с этим представляется актуальным разработать такую модель, которая бы позволяла не только эффективно анализировать структуру и термомеханическое поведение молекулы ДНК в растворе, но и проводить аналитическое исследование для выявления механизмов ее конформационной подвижности.

Молекула ДНК состоит из двух цепочек сахара-фосфатного остова и пар азотистых оснований. В рамках построения крупнозернистой модели ДНК возникает вопрос о том, как разделить внутримолекулярные взаимодействия на взаимодействия внутри остова, взаимодействия нуклеотидов и перекрестные, а также получить потенциалы для крупнозернистой модели.

Для этого было проведено сравнение конформаций остова в полноатомной молекуле, которые наблюдаются в известных кристаллографических структурах, и конформации отдельных фрагментов остова. Кроме того, проводился анализ траекторий молекулярно-динамического расчета додекамера ДНК длиной 20 нс. Все полноатомные расчеты проводились с помощью системы потенциалов AMBER-parmbsc0, хорошо зарекомендовавшей себя при молекулярно-динамическом моделировании ДНК. Нами сравнивались равновесные значения оптимальной структуры отдельного фрагмента остова с величинами, полученными в кристаллографии, и со средними величинами в молекулярно-динамическом расчете, а также сравнивались жесткости, полученные для фрагмента остова, с жесткостями, соответствующими распределениям в МД расчете, что



позволило получить потенциалы силового поля для крупнозернистой модели.

В нашей модели каждый нуклеотид разделен на 6 зерен. Фосфатное зерно P объединяет остаток ортофосфорной кислоты PO₄ и атом C5'. Пятичленное кольцо дезоксирибозы разделено на два зерна. Одно зерно (R1), состоящее из атомов C4' и C3' и локализованное в точке C3', вместе с зерном P образует «остов» молекулы, слабо изменяющийся при конформационных переходах и раскрытиях оснований. Второе зерно (R2) состоит из атомов C2', O4' и C1' и жестко связано с тремя зернами, описывающими основание.

¹Работа выполнена при поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН (программа фундаментальных исследований № 3) и РФФИ (проект АФГИР-а 08-04-91118).

Особенности гомополимеризации децилмет- и децилакрилата в бензоле

Коваленко Татьяна Павловна, Волошинец Владислав Антонович

Младший научный сотрудник, доцент, доктор химических наук

Национальный университет "Львовская политехника",

Институт химии и химической технологии, Львов, Украина

E-mail: voloshinets@yandex.ru

Исследование кинетики полимеризации метакриловой кислоты и ее эфиров дает важные сведения для понимания связи между реакционной способностью и химическим строением мономеров [1]. Такие исследования кинетики полимеризации были проведены с метиловым, пропиловым, *n*-бутиловым, изобутиловым и *трет*-бутиловым производными. Поэтому с теоретической точки зрения представляет интерес основательное изучение кинетики полимеризации децилового эфира (мет)акриловой кислотой, содержащего большое число углеродных атомов.

В настоящей работе впервые установлено, что на протекание полимеризации децилмет- и децилакрилата в бензольном растворе влияет вязкость реакционной массы, которая соответственно влияет на константу обрыва и на молекулярную массу синтезированных полимеров. Установлено, что на сегментальную диффузию активных концов растущих макрорадикалов влияет специфическое взаимодействие не только алкильной группы в спиртовых заместителях, но и метильной группы, в децилметакрилате, что уменьшает скорость полимеризации в сравнении с децилакрилатом. Разработаны методики определения остаточных мономеров в гребнеобразных полимерах бромит-броматным и гравиметрическим методами которые были использованы для исследований кинетики гомо- и сополимеризации децил(мет)акрилата со стиролом в бензольном растворе.

За экспериментальными точками первой стационарной области пробегу полимеризации ($S \leq 10\%$) рассчитывали порядок реакции по инициатору – пероксиду бензоилу, по мономеру и энергию активации ($E_{эф.}$).

$E_{эф.}$ для ДАКу есть меньше чем для ДМАКу, что обусловлено взаимодействием метильной группы в α -положение во время роста макроцепи между собой. Очевидно гомополимеризация ДАК проходит легче и с большой скоростью, чем в случае ДМАК.

Проведенные кинетические исследования гомополимеризации ДАК и ДМАК в бензоле при температуре 80 °С дали возможность записать уравнение скорости полимеризации:

$$v = 1,5 \cdot [ДАК]^{0,90} \cdot [ПБ]^{0,43} \cdot (f \cdot k_T)^{0,5}$$

$$v = 4,26 \cdot 10^{-6} \cdot [ДМАК]^{1,16} \cdot [ПБ]^{0,91}$$

Во всех экспериментах, не зависимо от количества инициатора, концентрации мономера, температуры, не было полного превращения мономера в полимер, а максимальная конверсия становила 90 %.

Как правило, на кинетику полимеризации длинноцепных мономеров влияет величина спиртового заместителя [2]. Тем не менее, у выполненных экспериментах установлено, что замена атома водорода у α – положение децилакрилата на метильную группу в децилметакрилате тоже влияет на кинетические параметры полимеризации, что повязано со сменой вязкости реакционной массы.

Литература

1. *Полимеризация* цетилметакрилата / Д. Харди, К. Нитрай, Н. Федорова [и др.] // *Высокомолекулярные соединения*. – 1962. – Т. 14 (А), № 12. – С. 1872 – 1878.
2. *Платэ Н.А.* Кинетические особенности радикальной полимеризации *n*-алкилметакрилатов / Н.А. Платэ, А.Г. Пономаренко // *Высокомолекулярные соединения*. – 1974. – Т. 16 (А), № 12. – С. 2635 – 2645.

Влияние природы и структуры полимерной сетки на свойства термочувствительных полимеров

Кожунова Е.Ю.²¹

Аспирант

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия
E-mail: kozhunova@polly.phys.msu.ru*

Полимеры, восприимчивые к внешним воздействиям, в последнее время привлекают внимание благодаря своим интересным свойствам – в подобных полимерах происходят относительно большие и резкие изменения физических и химических параметров под действием незначительных перемен во внешней среде. Способность изменять физические и химические свойства восприимчивых полимеров на молекулярном уровне имеет важнейшее значение для создания высокотехнологичных материалов.

Целью настоящей работы является изучение влияния природы и структуры полимерной сетки на свойства термочувствительных гелей. Проведено исследование конформационного перехода набухший – сжатый гель, индуцированный температурой, в 1) слабосшитых гелях на основе сополимеров N-изопропилакриламида и N-винилкапролактама и 2) взаимопроникающих сетках. Для изучения влияния природы мономерных звеньев полимерных цепей сетки геля на его свойства проанализировано поведение гелей при введении ионогенных звеньев: диаллилдиметиламмония, стиролсульфоната и метакриловой кислоты.

Проведенное исследование показало, что введение в состав термочувствительного полимера N-изопропилакриламида заряженных звеньев (диаллилдиметиламмоний, стиролсульфонат, метакриловая кислота) приводит к повышению критической температуры перехода набухший - сжатый гель. Это объясняется конкуренцией электростатических и гидрофобных взаимодействий. Образование водородных связей в гелях на основе сополимеров метакриловой кислоты ведет к уменьшению коэффициента набухания и степени коллапса.

В ходе исследований были рассмотрены конформационные переходы в гидрогелях со структурой полувзаимопроникающих сеток термочувствительного полимера и полиэлектролита двух типов: трехмерную сетку формирует 1) неионный термочувствительный полимер и 2) полиэлектролит. Гель первого типа на основе полувзаимопроникающих сеток поли-N-изопропилакриламид – полистиролсульфонат (ПНИПА-ПСС) претерпевает конформационный переход и достаточно быстро достигает равновесного состояния. Гели второго типа на основе полувзаимопроникающих сеток полидиаллилдиметиламмоний хлорид - поливинилкапролактама (ПДАДМАХ-ПВК) и ПДАДМАХ-ПНИПА при нагревании мутнеют, что объясняется переходом клубок-глобула термочувствительных макромолекул в объеме слабосшитой полиэлектролитной сетки. При этом масса геля изменяется незначительно. Данное свойство может быть использовано в оптических системах.

²¹ Автор выражает признательность доценту, д.ф.-м. н. Махаевой Е.Е. за помощь в подготовке тезисов.

Нанесение полимерных пленок на подложки с высокоразвитой поверхностью из среды сверхкритического диоксида углерода.

Коломыткин Д.О.

Студент

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия.*

E-mail: kolomytkin@polly.phys.msu.ru

В настоящее время разработка новых функциональных материалов является актуальной задачей для развития высокотехнологичных отраслей промышленности. В частности, в самых разных областях техники возникает необходимость модификации изначально гидрофильных материалов с целью придания их поверхностям стабильных гидрофобных и сверхгидрофобных свойств. Данная проблема вызывает значительный научный интерес [1], поскольку требует разработки новых подходов, например, таких, как модификация поверхности нанесением ультратонких пленок. Одно из многих применений подобной модификации лежит в области топливных элементов. В данном случае речь идет о придании гидрофобных свойств электродам с высокоразвитой поверхностью (что обеспечивает возможность получения сверхгидрофобных свойств в соответствии с уравнениями Венцеля и Касси-Бакстера) для топливных элементов с фосфорной кислотой в качестве электролита. Эта задача интересна тем, что необходимо сохранить способность электродов пропускать газообразные топливо и окислитель, поскольку, очевидно, электрохимические реакции эффективно идут только в местах сосуществования трех фаз (электролит, газ, электропроводящий катализатор) [2].

Используя перспективную схему нанесения фторсодержащего полимера из среды сверхкритического диоксида углерода [3], мы ставили перед собой задачи исследования стабильности получившегося слоя и ожидаемых свойств, разработки возможных методик, позволяющих повысить износостойчивость, сравнительного анализа данного метода по отношению к стандартным методам гидрофобизации и исследования возможности использования модифицированных электродов в фосфорнокислотном топливном элементе, а так же их влияние на рабочие характеристики элемента.

Результаты наших исследований включают в себя следующее. Измерена временная зависимость контактных углов от времени для воды на изучаемых подложках, подвергшимся стандартизированным тестам (в том числе применяемых в технологии). При этом полученные зависимости подтверждают улучшение общей стабильности покрытий при проведении дополнительной обработки, обеспечивающей более однородное распределение полимера. Показано, что предложенная схема нанесения полимерной пленки при меньших затратах гидрофобизатора по сравнению со стандартной процедурой позволяет получить лучшие результаты (достигать более однородной и стабильной модификации). Также представлены вольтамперные характеристики мембранно-электронных блоков, собранных с использованием модифицированных электродов. Доказана принципиальная возможность использования подобных электродов в топливных элементах и получены неплохие вольтамперные и ресурсные характеристики.

Литература

1. R. Sedev, M. Fabretto, J. Ralston. (2004) Wettability and surface energetics of rough fluoropolymer surfaces // The Journal of Adhesion, v.80(6), pp.497-520.
2. Fuel cell handbook (seventh edition) (2004)
3. M.O. Gallyamov, L.N. Nikitin, A.Yu. Nikolaev, A.N. Obratsov, V.M. Bouzник, A.R. Khokhlov. (2007) Formation of superhydrophobic surfaces by the deposition of coating from supercritical carbon dioxide // Colloid journal, v.69(4), pp.411-424

Химико-механические колебания в полимерных гелях

Конотоп И. Ю., Насимова И. Р., Рамбиди Н. Г.

аспирант, ст. н.с., профессор

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: ikonotop@polly.phys.msu.ru

В последние годы все большее внимание исследователей привлекает поиск и изучение систем на основе восприимчивых гелей, способных преобразовывать химическую энергию в механическую работу. Особенный интерес с точки зрения возможного практического применения вызывает использование в качестве источника химической энергии автоколебательных химических реакций, например, реакции Белоусова – Жаботинского (в ходе протекания данной реакции периодически изменяется электронное состояние катализатора ($Fe(o-phen)_3^{2+}$ - $Fe(o-phen)_3^{3+}$)). Можно предположить, что при введении компонентов реакции Белоусова – Жаботинского в полимерную сетку, распространение химических волн, сопровождающееся изменением степени окисления катализатора, может вызвать периодические объемные колебания геля.

В настоящей работе были исследованы системы на основе композиционных полимерных гелей полиакриламида и силикагеля, а также гели на основе сополимера акриламида и акрилата натрия. Имобилизация ферроинового катализатора в гель осуществлялась в результате абсорбции за счет электростатических взаимодействий. Была показана возможность возникновения химико-механических колебаний в полученных системах.

Для более подробного изучения процесса распространения химических волн в полимерных гелях и установления механизма возникновения механических колебаний было проведено исследование влияния размеров образца на режим протекания реакции и период химико-механических колебаний. В результате было установлено, что существует предельный размер геля, ниже которого химические осцилляции не приводят к возникновению бегущей волны, то есть химические колебания происходят однородно по всему объему образца. Определено пороговое значение размера геля, ниже которого не наблюдается возникновение механических колебаний полимерной сетки.

Процессы гелеобразования растворов поливинилового спирта в присутствии наночастиц серебра

Р. М. Шляпов, М. А. Корабаева²²

*К.х.н., преподаватель кафедры химической технологии и экологии, студент 4 курс.
Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова,
Караганда, Казахстан*

Исследование поведения полимерных гелей в растворах солей металлов представляет собой огромный практический и теоретический интерес. Изучение особенностей контракции гелей в растворах солей различной валентности создает базу в решении многих проблем, связанных с механизмом формирования структурированных ансамблей внутри геля благодаря ионному и координационному связыванию с ионами металлов или их комплексными формами.

Цель работы. Получение гелей поливинилового спирта модифицированного наночастицами серебра и изучение его физико-химических свойств. В работе получены следующие результаты: определены константы устойчивости ($\lg\beta$) комплексов ПВС (поливиниловый спирт) с ионами Ag(I) в зависимости от температуры $T=298\text{ K}$ $\lg\beta=8,99$; $T=308\text{ K}$ $\lg\beta=9,28$; $T=318\text{ K}$ $\lg\beta=9,56$; $T=328\text{ K}$ $\lg\beta=9,81$; $T=338\text{ K}$ $\lg\beta=10,05$, рассчитаны термодинамические функции изученных комплексов, которые представлены в таблице.

Повышение температуры способствует возрастанию устойчивости комплексов серебра с ВМС, за счет координирования лигандом несвязанной с ионом воды, снижения плотность гидратных оболочек, что облегчает вхождение лиганда в первую координационную сферу иона комплексообразователя [1].

Таблица - Термодинамические параметры процессов гелеобразования.

Параметры	298K	308K	318K	328K	338K
$-\Delta H^0$, кДж/моль	51,37	51,19	51,01	50,84	50,66
$-\Delta G^0$, кДж/моль	51,32	54,75	58,19	61,62	65,05
ΔS^0 , Дж/(моль·K)	344,57	343,96	343,39	342,86	342,35

Показано, что для комплексов ПВС с Ag уменьшение энтропии системы при повышении температуры вызвано образованием более компактной структуры с одной стороны выделением молекул воды из сетки полимера, а с другой процессами сшивки между отдельными макромолекулами посредством Ag . Отмечается, что основным свойством гелей является то, что узлы сетки обратимо возникают и разрушаются при изменении температуры [2].

Причем в нашем случае строение узлов физической сетки определяется как водородными связями между макромолекулами, так и ионно-координационными связями с металлом. Для гелей модифицированных металлами характерна точка ВКТР (высшая критическая температура растворения), на что указывают изменения энтальпии.

В результате проведенных исследований нам удалось определить константы связывания ионов Ag с ПВС, провести анализ термодинамических параметров, установить характер процессов гелеобразования.

[1] Е. А. Бектуров, Л. А. Бимендина, Г. К. Мамытбеков. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей.// Монография –Алматы, «Гылым» 2002.- 129 с.

[2] Л. З. Роговина, В. Г. Васильев, Е. Е. Брауде. К определению понятия «полимерный гель» // Высокомолекулярные соединения, Серия С.- 2008.- Т. 50, № 7.- С. 1397 -1406.

²² Авторы выражают признательность д.х.н., профессору Ш. К. Амерхановой за помощь в подготовке тезисов.

Влияние γ -излучения на структуру медицинских полимеров

Коротких Н.И.¹

Аспирантка

Воронежская государственная лесотехническая академия

Korotkih-Nadya@mail.ru

Полимеры широко используются в медицине в качестве основы для гелей и мазей. Для получения необходимых гелей и мазей требуется тщательное контролирование свойств полимеров. В работе [1] было показано, что структурой и свойствами кристаллизующихся полимеров можно управлять. Исследуемый полимер полиэтиленоксид (ПЭО) хорошо кристаллизуется [2], что отрицательным образом сказывается на свойствах кремов и мазей на его основе. С целью уменьшения кристаллической фазы в данном полимере его подвергли воздействию γ -излучения различной дозы (во время воздействия полимер находился в расплавленном состоянии).

Изучение структуры кристаллизующегося полиэтиленоксида показало, что при кристаллизации указанного полимера в неоднородном температурном поле в структуре полимера при небольшой концентрации зародышей образуются так называемые сферолиты [1] – сферически симметричные образования, составленные из ламелей.

Проведенные исследования показали, что после воздействия γ -излучения структура закристаллизованного полиэтиленоксида существенно изменилась. Происходит зарождение и рост более мелких сферолитов, кристаллическое поле становится однороднее. На микрофотографиях рис.1 (а, б, в) видно, что с повышением дозы облучения происходит увеличение аморфной фазы полимера (темные участки).

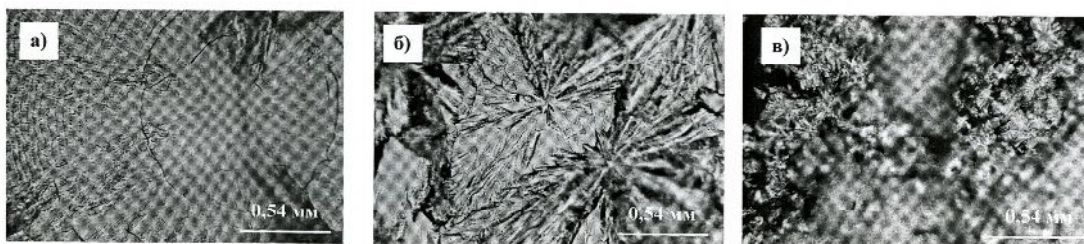


Рис.1 Микрофотографии ПЭО а) до воздействия γ -излучения, б) после облучения дозой 50 000 рентген, в) после облучения дозой 100 000 рентген.

Это связано с тем, что воздействие γ -излучения на образец является энергетическим воздействием, разрушающим химические связи в полимерной цепи. Тепловое движение фрагментов полимерной цепи приводит к тому, что в облученном образце образуется сетчатая структура, уменьшающая подвижность молекул полиэтиленоксида, что приводит к уменьшению вероятности образования кристаллической фазы.

Полученные результаты следует учитывать при использовании данного полимера в медицине для приготовления гелиевых мазей, кремов и т.д.

Литература

1. Матвеев Н.Н., Постников В.В., Саушкин В.В. (2000) Поляризационные эффекты в кристаллизующихся полимерах / изд-во Воронеж. гос. лесотехн. акад., 2000.
2. Вундерлих Б. (1984) Физика макромолекул / М.: Мир, 1984.

¹Автор выражает благодарность профессору, д.ф.-м.н. Матвееву Н.Н. за помощь в подготовке тезисов.

**Агрегация хитозана и его гидрофобных производных
в разбавленных водных растворах
Корчагина Е.В., Филиппова О.Е.**

*Аспирантка 2-го г.о., профессор, доктор физ.-мат. наук
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, физический
факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов, Москва, Россия
E-mail: korchagina@polly.phys.msu.ru*

Хитозан - это линейный сополимер, построенный из 2-ацетамидо-2-деокси-β-В-глюкановых и 2-амино-2-деокси-β-В-глюкановых звеньев. Его получают из полисахарида хитина, второго по распространенности (после целлюлозы) природного полимера, содержащегося, преимущественно, в панцирях ракообразных. Благодаря таким свойствам, как нетоксичность, биосовместимость, биоразлагаемость, проявление противоракового, гемостатического и бактериостатического эффектов, хитозан широко используется в медицине.

Благодаря способности хитозана образовывать кластеры конечного размера, он может быть использован для доставки лекарств оральным, назальным, внутривенным и другими путями.

Целью настоящей работы было исследовать агрегацию хитозана и его гидрофобных производных в разбавленных водных растворах.

Исследования проводили с образцами хитозана с молекулярными массами 50000, 100000 и 225000 г/моль и степенью ацетилирования 5 % (DA). Гидрофобные производные хитозана содержали 2 и 4 % боковых н-додецильных групп, молекулярная масса и DA соответствовали их немодифицированному аналогу. Все образцы хитозана растворяли в 0,3 М уксусной кислоте, содержащей 0,05 М ацетата натрия.

Исследования проводили методами динамического и статического светорассеяния на установке ALV-CGS-5022F (Германия).

По данным исследования было обнаружено наличие частиц с двумя гидродинамическими радиусами. Меньшие частицы были соотнесены с одиночными макромолекулами в клубковой конформации, а большие – с кластерами, состоящими из нескольких полимерных цепей. Было показано, что в исследованном диапазоне концентраций от 0,1 до 1 г/л реальный гидродинамический радиус не меняется и составляет около 120 нм. Обнаружено, что размер кластеров из образцов гидрофобно модифицированного (ГМ) хитозана больше, чем для его немодифицированного аналога.

Рассчитано агрегационное число кластеров для образцов с разной молекулярной массой и различным содержанием боковых гидрофобных групп. Показано, что для всех образцов хитозана агрегационное число кластеров увеличивается при введении боковых гидрофобных групп.

Взаимодействие поликатиона с отрицательно заряженными липосомами, содержащими холестерин.

Костенко С.Н.

Студент первого курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, кафедра высокомолекулярных соединений, Москва, Россия

E-mail: stepkahimik90@mail.ru

Методами фотонной корреляционной спектроскопии, микроэлектрофореза и флуоресцентной спектроскопии исследовано взаимодействие синтетического поликатиона с малыми моноламеллярными трехкомпонентными липосомами, сформированными из нейтрального фосфатидилхолина (ФХ), отрицательно заряженного кардиолипина (КЛ) и холестерина. Массовая доля кардиолипина в мембране составляла 0.1. Массовая доля холестерина в мембране варьировалась и составляла 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 и 0.5 соответственно. В качестве поликатиона использовали поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид ПЭВП (степень алкилирования 95%, степень полимеризации – 600). В работе исследовали влияние холестерина, встроенного в липидную мембрану, на свойства комплекса поликатион-липосома и его устойчивость под действием низкомолекулярного электролита.

Показано, что взаимодействие поликатиона с липосомами, содержащими холестерин, подчиняется тем же закономерностям, что и с двухкомпонентными липосомами, построенными из ФХ и КЛ. Адсорбция полимера приводит к существенным структурным перестройкам в мембране: латеральной сегрегации липидов, ускорению их трансбислойной миграции.

Установлено, что липосомы с массовой долей холестерина 0.05, 0.1 и 0.2 сохраняют свою целостность в комплексе с полимером. Поликатион полностью удаляется с поверхности таких липосом при добавлении низкомолекулярного электролита. При этом наблюдается полное восстановление размера и интенсивности флуоресценции частиц в системе до исходных значений.

Адсорбция поликатиона на поверхности липосом с массовой долей холестерина 0.3, 0.4 и 0.5 вызывает образование дефектов в мембране. Для липосом с массовой долей холестерина 0.3 этот процесс незначителен и не приводит к необратимому взаимодействию с поликатионом. В случае липосом с массовой долей холестерина 0.4 и 0.5 происходит более существенное нарушение целостности липидных мембран, что приводит к необратимости адсорбции поликатиона на их поверхности. Добавление низкомолекулярного электролита не приводит к диссоциации комплекса таких липосом с поликатионом: наблюдается лишь частичное восстановление размера и интенсивности флуоресценции частиц в системе.

Таким образом, встраивание холестерина в липидную мембрану оказывает существенное влияние на свойства комплекса поликатион-липосома и его устойчивость в вводно-солевых средах.

Получение органоминеральной жидкости из фильтрата полигонов твердых бытовых отходов

Кравец Е.В

Химик-технолог.

Научно-Производственный Комплекс «Эдем», Киев, Украина

e-mail: kpi-kravec@ukr.net

Решение проблемы утилизации фильтрата, который образуется на полигонах твердых бытовых отходов, является актуальной экологической проблемой для всех городов, особенно больших. Это связано с тем, что фильтрат, за наличием в нем неограниченных и трудно контролируемых по номенклатуре и количеству вредных веществ, является очень опасным для окружающей среды. Проникая в почву и водоносные горизонты, он делает непригодной для употребления питьевую воду, которую население получает из колодцев или скважин.

Анализ материалов исследований показал, что фильтрат содержит:

- фульвеновые и гуминовые кислоты;
- большое количество разных биогенных элементов;
- тяжелые металлы.

Но при разработке и применении органо-минеральной жидкости используются такие приемы, которые не дают возможности повысить содержание тяжелых металлов в почве более, чем допустимые за нормами их ПДК, в данной среде.

Полученные данные о фильтрате показали, что по отмеченным показателям, учитывая наличие в нем полезных элементов, последний может использоваться в народном хозяйстве после соответствующей предыдущей его переработки.

Специалисты НПК «Эдем» разработали такие методы переработки относительно использования фильтрата, которые направлены на обогащение его полезными для почвы и микроорганизмов соединениями. В итоге была получена органоминеральная жидкость, которой было предоставлено название: «Эдем - БД». Эта жидкость содержит необходимые биогенные микро-макро элементы, антиоксиданты и регуляторы роста растений.

Проведенные исследования Институтом гигиены и медицинской экологии им. О.М. Марзеева подтвердили соответствие нормам безопасности полученной органоминеральной жидкости, которая может быть использована в зеленом хозяйстве городов (корневая и позокорневая подпитка цветов, декоративных кустов, деревьев, а также для рекультивации земель на новостройках и придорожных участках, улучшение качества почв в лесопосадках).

Способ экстракции тяжелых металлов из водных систем с помощью сорбентов на основе фруктовой кожуры

Логацкий В.Д., Зеленый Ю.М, Красовский А.О.

Студенты факультета довузовской подготовки

Международный государственный экологический университет

имени А.Д. Сахарова

stk71016@yandex.ru

Природные водоемы не имеют естественных механизмов очистки от тяжелых металлов, поэтому актуальным является возможность их экстракции (или сорбции) с помощью комплексообразующих соединений. Недорогими и эффективными сорбентами для этих целей могут стать растительные биополимеры - пектины, в большом количестве содержащиеся в кожуре фруктов и овощей. Дополнительными преимуществами фруктовой кожуры, как потенциального сорбента, является ее хорошая биodeградируемость и возможность регенерации. Целью данной работы являлась определение аккумулярующей способности сорбентов на основе фруктового пектина различного происхождения по отношению к ионам меди и свинца и подтверждение их эффективности для улучшения состояния загрязненных водоемов.

Нами были исследованы сорбенты, приготовленные из кожуры яблок, апельсинов, лимонов, мандаринов и бананов. Наиболее эффективными в отношении ионов меди оказались сорбенты, приготовленные из апельсинов, которые способны связать 182 ± 8 мг/г меди. Сравнение масс озоленных навесок сорбентов после 6 часов инкубации с 0,1 М раствором $PbSO_4$ показало ее максимальное увеличение для яблочного сорбента ($10,0 \pm 0,5\%$ по сравнению с исходной).

В качестве объекта для полевых испытаний были выбраны заболоченных территорий в пойме реки Свислочь, где ежегодно регистрируется превышение ПДК по содержанию тяжелых металлов. Для этого были разработаны формы размещения сорбентов в водоемах с использованием инертных материалов. Конструкция включала в себя следующие элементы: нейлоновые контейнеры для размещения сорбентов, поплавков и грузила для размещения контейнеров в толще воды. Было установлено, что использование как яблочного, так и апельсинового сорбента позволяет снизить содержание меди в водоемах на несколько порядков (с $0,017 \pm 0,004$ мг/дм³ до $0,00016 \pm 0,00008$ мг/дм³ и менее). Использование приготовленных сорбентов также позволяет значительно уменьшить концентрацию ионов свинца (с $0,25 \pm 0,07$ мг/дм³ до $0,0081 \pm 0,0032$ мг/дм³ и менее).

При разработке сорбентов для очистки окружающей среды важным вопросом является возможность обратной экстракции связанных сорбентом ионов меди в раствор не только с целью его повторного применения, но и обеспечения экологической безопасности. В тесте с метиленовым синим нами было показано, что в связывании ионов меди фруктовой кожурой преобладал химический механизм. В связи с этим мы изучили возможность обратной экстракции связанных ионов с помощью азотной кислоты, которая способна вытеснять ионы меди из их соединений с функциональными группами пектина. Через 1 час инкубации отработанной фруктовой биомассы с 0,1 N азотной кислотой было экстрагировано $41 \pm 2\%$ связанных ионов меди, а через 2 часа $79 \pm 3\%$. Было также показано, что эффективность обратной экстракции существенным образом зависит от влажности регенерируемой биомассы и температуры. Полученные результаты позволяют надеяться на возможность практического внедрения фруктовых сорбентов.

Литература

1. Состояние природной среды Беларуси: экол.бюл., 2006г./ под ред. В.Ф. Логинова.- Мн.: Минсктиппроект, 2007.- С.110-113.
2. Кирпичева Т.Е., Вишневская Ю.А. и др. // В сб. мат-лов форума студенческой и учащейся молодежи «Первые шаги в науку-2007».- Мн. 2007 – 3с.

ИК-спектроскопия гетерогенных поливинилхлоридных систем

Могильчук Т.М., Кривцов В.В.

*Ровенский государственный гуманитарный университет,
физико-технологический факультет, Ровно, Украина*

E-mail: krivtsov@ukrwest.net

Методами инфракрасной спектроскопии исследован процесс пластификации и наполнения поливинилхлорида (ПВХ) и определены термодинамические параметры полученных ПВХ-систем. Объект исследования – ПВХ суспензионной полимеризации марки С-6359М, который пластифицировали дибутиловым эфиром *o*-фталевой кислоты (дибутилфталат/ДБФ), получая композиции с объёмным содержанием ДБФ от 0 до 1% (шаг 0,1%) и от 1 до 20% (шаг 1%). Кроме того, проводили наполнение полимеров высокодисперсными порошками электропроводящих (вольфрам, цинк, медь, графит) и диэлектрических (тальк, корунд) наполнителей в широком диапазоне их концентраций.

Образцы для исследований получали, как горячим прессованием в Т-р режиме при температуре 403 К и давлении 10,0 МПа (толщина пленок 75 мкм), так и испарением растворителя (циклогексанон) из полимерного раствора (толщина пленок 20 мкм).

ИК-спектры образцов получены в интервале частот 400 – 4000 см⁻¹ на спектрофотометре SPECORD 75 IR, выход которого “на ЭВМ” соединен с аналого-цифровым преобразователем персонального компьютера.

Сравнение спектров композиций ПВХ показало, что наиболее существенно процесс структурообразования под действием пластификатора и наполнителей отображается на участке 700 – 800 см⁻¹.

Так, если на ИК-спектре “хч” ДБФ (жидкая пленка) в диапазоне 700 – 800 см⁻¹ находится полоса поглощения 742 см⁻¹ *o*-замещенного бензольного кольца [1], а у ПВХ она отсутствует [2], то для композиционных гетерогенных ПВХ-систем характерны новые полосы поглощения. При этом наблюдаются изменения их интенсивностей, которые зависят от рода наполнителя и содержания пластификатора [3].

На основании ИК-спектров ПВХ-систем, используя статистические методы, проведены расчеты энтропии, свободной и полной энергии ингредиентов и композиций. Показано, изменение частот колебаний спектра структурных элементов позволяет определять термодинамические функции системы. При этом их величина в основном определяется вращательным и колебательным движением элементов структуры ПВХ.

Литература

1. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. Деханта И.– М.: Химия, 1976.– 472 с.
2. Пейнтер П., Коулмен М., Кёниг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам.– М.: Мир, 1986.– 580 с.
3. Лирова Б.И., Лютикова Е.А., Мельник А.И., Пыжьянова Л.Г. ИК-спектроскопическое изучение миграции пластификатора из композиций на основе поливинилхлорида // Высокомолек. соед., серия Б. – 2002.– Т. 44, №2.– С. 363–368.

Влияние сополимеров акриламида с аммониевой солью акриловой кислоты на флокуляцию суспензий карбоната кальция

Куренков А.В.¹, Лобанов Ф.И.²

Аспирант¹, д.х.н., профессор²

Казанский государственный технологический университет, факультет технологии, переработки и сертификации пластических масс и композитов, Казань, Россия¹

ООО «Ашленд Евразия», Москва, Россия²

E-mail: alexey-kurenkov@yandex.ru

По данным кинетики седиментации суспензии карбоната кальция охарактеризованы флокулирующие свойства статистических сополимеров акриламида (АА) с аммониевой солью акриловой кислоты (ААК) в зависимости от концентрации (C_{II}), содержания звеньев в сополимере (α), молекулярной массы (судили по значениям характеристической вязкости $[\eta]$) и конформации макромолекул сополимеров, а также концентрации дисперсной фазы, размера частиц суспензии (\bar{d}) и ионной силы растворов, создаваемой добавками NaCl и CaCl₂.

Для суждения о молекулярной массе (M) сополимеров определяли характеристическую вязкость $[\eta]$, поскольку $M \sim [\eta]$ согласно уравнению Марка-Хаувинка-Куна. Измерения проводили в капиллярном вискозиметре ВПЖ-3 с $d_k=0,56$ мм в 0,5 М NaCl при 30⁰С. Значения $[\eta]$ находили из прямолинейных концентрационных зависимостей приведенной вязкости $(\eta_{yd}/C_{II})=f(C_{II})$, где C_{II} – концентрация сополимера: $[\eta]=\lim(\eta_{yd}/C_{II})$ при $C_{II} \rightarrow 0$.

Об эффективных размерах макромолекулярных клубков сополимеров в растворе $(\bar{r}^2)^{1/2}$ косвенно судили по значениям η_{yd}/C_{II} (измеряли в воде при 30⁰С), поскольку согласно уравнению Флори [8] $(\bar{r}^2)^{1/2} \sim (\eta_{yd}/C_{II})$ при $C_{II} = \text{const}$.

Кинетику седиментации суспензии CaCO₃ изучали с помощью фотоседиментометра ФС-1. На основании кинетических кривых изменения степени осветления суспензии в присутствии добавок сополимера определяли скорость седиментации и рассчитывали флокулирующий эффект (D) сополимера АА с ААК по формуле:

$$D = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где V и V_0 – соответственно скорости седиментации суспензии с добавкой сополимера и без него.

Установлено, что сополимеры АА с ААК являются эффективными флокулянтами 1%-ной суспензии CaCO₃ с $\bar{d}=0,09$ мм. Флокулирующий эффект D усиливается с увеличением $[\eta]$ сополимеров, ионной силы растворов и при замене NaCl на CaCl₂. Показано экстремальное изменение флокулирующего эффекта D с увеличением C_{II} (максимум при $\sim 0,9 \cdot 10^{-3}\%$) и содержания звеньев ААК в сополимере (максимум при $\alpha \approx 15$ мол.%), что объясняется экстремальными зависимостями $(\bar{r}^2)^{1/2} = f(C_{II})$ и $(\bar{r}^2)^{1/2} = f(\alpha)$.

Найдено, что сополимеры АА с ААК с высоким содержанием звеньев ААК ($\alpha=55$ мол.%) при $C_{II}=(3-10) \cdot 10^{-3}\%$ являются эффективными стабилизаторами 40%-ной суспензии CaCO₃ с $\bar{d}=0,063$ мм.

Разветвленные и сверхразветвленные полимеры, синтезируемые трехмерной радикальной полимеризацией в режиме «живых» цепей

Курочкин С.А.

Научный сотрудник, кандидат химических наук

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

E-mail: activus10@yandex.ru

Высокомолекулярные соединения с разветвленным и сверхразветвленным строением цепи обладают свойствами, отличающими их от линейных полимеров аналогичной природы. С увеличением степени разветвленности повышается термодинамическая совместимость с другими полимерами, уменьшается вязкость растворов полимеров, усиливается флокулирующее действие полиэлектролитов и др.

Одним из перспективных способов синтеза полимеров с высокой степенью разветвленности является трехмерная радикальная полимеризация, в которой используются широкодоступные виниловые мономеры, а в качестве разветвляющих мономеров применяют соединения с двумя и более двойными связями (дивинилбензол, диметакрилаты и др.). Данный способ осложнен возможностью образования на ранней стадии полимеризации нерастворимой полимерной сетки, поэтому прибегают к регулированию длины первичной полимерной цепи с помощью различных средств. Так, трехмерную радикальную полимеризацию проводят в режиме «живых» цепей.

В настоящей работе на основе кинетического анализа схемы образования разветвленных полимеров, формирующихся в предгелевый период, получены уравнения, позволяющие рассчитать молекулярно-массовое распределение, структурные параметры (средние количества «подвешенных» двойных связей, узлов и «живых» концов, приходящихся на одну макромолекулу) полимеров и определить критическую конверсию гелеобразования в зависимости от условий проведения «живой» трехмерной радикальной полимеризации. Величина критической конверсии гелеобразования C_g определяется только соотношением концентраций агента «живой» полимеризации RX и разветвляющего сомономера M_2 , $C_g = \sqrt{\frac{[RX]_0}{2[M_2]_0}}$. Формирование полимеров с высокой

степенью разветвленности происходит вблизи геле-точки, при этом массовая доля сверхразветвленных полимеров не превышает трети от всего полимерного вещества.

Экспериментально был изучен способ синтеза сверхразветвленных полимеров на основе стирола и дивинилбензола методом трехмерной радикальной полимеризации в режиме «живых» цепей в присутствии алкоксиамина. Показано, что экспериментальная величина критической конверсии гелеобразования подчиняется в зависимости от условий теоретическому уравнению. Для получения разветвленных полимеров процесс останавливали за час до момента гелеобразования. Мульти-modalный характер хроматографических кривых синтезированных полимеров свидетельствует о наличии в полимере макромолекул, различающихся количеством первичных полимерных цепей, из которых они состоят. Доля высокомолекулярной фракции, соответствующая сверхразветвленным макромолекулам, не высока. Содержание «подвешенных» двойных связей в полученных полимерах, анализируемое методами ИК-спектроскопии и озонолиза, практически количественно совпадает с теоретическим прогнозом.

Характеристическая вязкость синтезированных полимеров меньше по сравнению с линейными полистиролами близкой молекулярной массы, в то время как константа Хаггинса больше в 2-3 раза. Такие вязкостные характеристики свидетельствуют о наличии в полученных полимерах макромолекул разветвленного строения.

Таким образом, теоретически и экспериментально изучены возможности и ограничения способа синтеза сверхразветвленных полимеров методом трехмерной радикальной полимеризации в режиме «живых» цепей.

Влияние температуры на реологические свойства смешанных растворов олеиламидопропилбетаина и додецилбензолсульфоната натрия

Курышов Д.А.¹, Филиппова О.Е.², Молчанов В.С.²,
Баширцева Н.Ю.¹, Дияров И.Н.¹

¹Казанский Государственный Технологический Университет,
факультет нефти и химии, Казань, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия

e-mail: kuryashov@mail.ru

В работе исследовано влияние температуры на реологические свойства водных растворов смеси цвиттерионного ПАВ олеиламидопропилбетаина (ОАПБ) и анионного ПАВ додецилбензолсульфоната натрия (ДБСН). Данные ПАВ при соотношении 98/2 (ОАПБ/ДБСН) образуют гигантские «червеобразные» мицеллы, достигающие в длину нескольких микрон. Такие длинные мицеллы ведут себя подобно полимерным цепям. В частности, они образуют сетку топологических зацеплений, в результате чего раствор приобретает вязкоупругие свойства. Реологические свойства таких растворов хорошо описываются моделью Максвелла для вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации. Однако, по сравнению с обычными полимерами мицеллярные цепи ПАВ могут обратимо разрушаться и восстанавливаться. Благодаря этому растворы ПАВ обладают исключительно высокой восприимчивостью к изменению внешних условий, особенно температуры.

При нагревании от 20 до 40 °С вязкость исследуемых растворов падает более чем на порядок, с 390 до 10 Па·с. Поскольку в рамках модели Максвелла вязкость может быть представлена как произведение модуля упругости G_0 и времени релаксации $t_{\text{рел}}$: $\eta_0 = G_0 t_{\text{рел}}$, то было исследовано, как меняется каждый из параметров (G_0 и $t_{\text{рел}}$) при повышении температуры. Обнаружено, что величина модуля упругости на плато G_0 , при повышении температуры, сохраняет своё постоянное значение. Следовательно, число зацеплений и длина фрагментов мицеллярных цепей между соседними зацеплениями не меняются. Однако, нагревание приводит к уменьшению времени релаксации. То есть, падение вязкости водных растворов смеси ОАПБ/ДБСН при нагревании от 20 до 40 °С связано с ускорением динамических процессов в системе.

Резкое падение вязкости с температурой сопровождается уменьшением средней контурной длины мицелл. Было показано, что при повышении температуры от 20 до 40 °С длина мицелл снижается с 5 микрон почти до 1 микрона. Подобная восприимчивость вязкоупругих растворов ПАВ к температуре обусловлена низкими значениями энергии разрыва мицеллярной цепи. Для исследуемых растворов она составила ~21 кТ, что соответствует 50 кДж/моль. Следует отметить, что полученное значение энергии разрыва значительно меньше энергии разрыва ковалентных связей (335 кДж/моль для С-С связи), что обуславливает высокую чувствительность мицеллярных цепей к изменению температуры по сравнению с полимерами. Также для исследуемых растворов была определена величина энергии активации E_a вязкого течения. Она составила ~ 48 кТ, что соответствует 120 кДж/моль. Важно отметить, что для полимерных цепей энергия активации вязкого течения значительно меньше, т.е. для них вязкость не так сильно падает при нагревании. Это объясняется тем, что полимерные цепи не разрушаются при повышении температуры, как это происходит с более лабильными мицеллярными цепями.

Таким образом, показано, что резкое падение вязкости растворов смешанных цилиндрических мицелл, образованных цвиттерионным ПАВ ОАПБ и небольшой долей (0.02) анионного ПАВ ДБСН, с температурой сопровождается уменьшением средней контурной длины мицелл.

Хитин и хитозан, новые возможности применения

Левшин М.В.

Студент 1 курса факультета защиты растений

Ставропольский государственный аграрный университет, Ставрополь, Россия

E-mail: Anshipulya@yandex.ru

Одним из важнейших достижений науки в последние годы явилось открытие уникальных свойств полисахарида хитина, образующегося при переработке океанских ракообразных (крабов, креветок), строение которого создает предпосылки для успешного применения его производных в самых различных областях.

По своей природе хитин – это один из наиболее часто встречающихся полисахаридов, кроме целлюлозы и крахмала. Общеизвестно, что целлюлоза и крахмал служат основными углеводородами, которые используются растениями в качестве источника питания для построения клеточных стенок, а хитин занимает второе место (после целлюлозы) как наиболее обильное органическое соединение на Земле. Кроме того, он может перерабатываться на многие производные (дериваты), наиболее доступным из которых является хитозан – полностью дезацетилованный продукт – поли [(1-4)-2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкозы].

Хитозан имеет некоторые преимущества по сравнению с хитином, так как он растворяется даже в разбавленных органических кислотах, например в водном растворе уксусной кислоты. В отличие от большинства нейтральных полисахаридов хитозан обладает положительным зарядом, который позволяет ему связываться с отрицательно заряженными поверхностями.

К полезным свойствам хитозана относятся биосовместимость и биоразрушаемость до безопасных для организма человека веществ; иммуномоделирующее действие; противомикробное действие; противогрибковое действие; противоопухолевое действие; ранозаживляющее действие; малая токсичность; способность сорбировать (поглощать) ионы тяжелых металлов; липотропное действие (способность уменьшать накопление жира в печени); защита от вредных излучений.

В настоящее время в медицине широкое применение приобрели ферменты, эффективность использования которых может быть повышена за счет их включения в структуру волокон и губок. Такие полимеры, как хитин, хитозан, благодаря широкому набору функциональных групп обеспечивают возможность образования между полимером-носителем и ферментом связей различной прочности, что создает предпосылки для регулирования активности и стабильности фермента.

Целью проводимой работы явилось проведение исследований по разработке сорбентов на хитозанкремнеземной основе с иммобилизованными ферментами.

Нами разработана методика получения органокремнеземных сорбентов, а также методика иммобилизации на хитозанкремнеземных сорбентах фермента лизоцима.

Использованный для иммобилизации лизоцим, является мурамидазой (N – ацетилгексозаминидаза) – фермент, гидролизующий глюкозидную связь аминсахаров. Лизоцим разрушает пептидополисахарид клеточных стенок бактерий, в результате чего образуются дисахариды, состоящие из мураминовой кислоты и глюкозамина. Лизоцимы различного происхождения обладают одинаковым молекулярным весом 13900, близким биологическим действием, могут быть отнесены к одной семье лизоцимов.

Содержание лизоцима определяли с помощью калибровочного графика. Далее рассчитывали активность фермента при его действии на субстрат.

Таким образом, иммобилизацией на поверхности хитозанкремнеземных сорбентов фермента лизоцима получены сорбционные материалы, имеющие заданный состав и определенную направленность биохимического действия.

Изучение влияния модификации низкотемпературной плазмой на структуру ПТМСП-мембран²³

Легков С.А., Царьков С.Е., Костина Ю.В.

сотрудник

Институт нефтехимического синтеза РАН им. А.В. Топчиева, Москва, Россия

Legkovs@mail.ru

Поли[1-(триметилсилил)-1-пропин] (ПТМСП) в настоящее время является одним из перспективных материалов для создания наночистратационных мембран. Синтез ПТМСП проводят, используя каталитические системы на основе TaCl₅/ТИБА (триизобутилалюминий) и NbCl₅, в результате получают изомеры с преимущественным содержанием транс- или цис- звеньев соответственно²⁴. По литературным данным модификация ПТМСП является одним из перспективных подходов к улучшению его наночистратационных свойств. Одним из способов модификации поверхности мембраны является ее обработка низкотемпературной плазмой, что позволяет изменить поверхностную энергию пленки ПТМСП, не изменяя уникальную структуру полимера внутри пленки, обеспечивающую высокие значения массопереноса.

Поверхностная активация пленки ПТМСП проводилась плазмой в разряде постоянного тока на аноде²⁵. Изменение поверхностных свойств обработанной в плазме пленки контролировалось методом ИК НПВО до и после их обработки плазмой.

Анализ ИК-спектров показал, что поверхностная активация пленки ПТМСП в плазме не приводит к появлению каких-либо новых функциональных групп. В то же время было отмечено изменение поверхностной энергии пленки ПТМСП и гидрофилизация ее поверхности, а именно: рост значения полярного компонента поверхностной энергии и уменьшение краевых углов смачивания.

Методом ИК-спектроскопии была изучена сорбция алифатических спиртов (метилловый, этиловый, пропиловый, изопропиловый, бутиловый, трет-бутиловый) в пленках ПТМСП, синтезированных на Та-содержащей каталитической системе. Наличие двух самостоятельных полос поглощения от валентных колебаний связей –ОН свидетельствует о том, что спирты сорбируются в пленке в двух формах: в виде свободных (неассоциированных) молекул и в виде ассоциатов. При этом сорбция спиртов в обработанные и необработанные плазмой пленки имела разный характер: после модификации соотношение сорбированных свободных молекул и спиртовых ассоциатов изменилось. Предполагается, что увеличение заряда поверхности привело к изменению упаковки цепей ПТМСП в пленке с увеличением размера наноканалов.

²³ Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант № 08-08-00677-а).

²⁴ Авторы благодарны Хотимскому В.С. (ИНХС РАН) за синтез полимеров.

²⁵ Обработка плазмой проводилась Гильман А.Б. в ИСПМ РАН в рамках работ по проекту.

Моделирование жидкофазной стадии процесса низкотемпературного синтеза полиамида-6

Липин А.А.

Студент

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
факультет Химической техники и кибернетики, Иваново, Россия*

E-mail: lipin.a@mail.ru

На кафедре технологии химических волокон ИГХТУ разработана технология низкотемпературного синтеза поликапроамида, позволяющая получить полимер с высокой молекулярной массой, линейного строения и с узким ММР. Сформованные из такого полимера волокна обладают лучшими качественными показателями. В настоящее время технология реализована на лабораторной установке периодического действия и разрабатывается установка непрерывного действия. Технологическая система включает емкостной аппарат с мешалкой для приготовления реакционной массы, полимеризатор и струйные аппараты. Сложность протекающих процессов и необходимость в дальнейшем решения задачи масштабного перехода обуславливает применение при разработке аппаратурно-технологического оформления методов математического моделирования.

В качестве основного полимеризатора выбран реактор трубчатого типа. Внутри труб движется реакционная масса. Через межтрубное пространство циркулирует теплоноситель – динил. Задачей математического моделирования данного процесса является прогнозирование рациональных режимных и конструкционных параметров, обеспечивающих требуемую степень превращения мономера и поддержание температуры реакционной массы в рекомендованном диапазоне.

Математическое описание реактора включает дифференциальное уравнение переноса теплоты в движущейся среде, систему уравнений химической кинетики, уравнение теплового баланса в дифференциальной форме относительно температуры теплоносителя, уравнение движения реакционной массы и дополняющие соотношения.

Решение системы уравнений математического описания осуществлялось методом конечных разностей. Выполнен вычислительный эксперимент. При выбранных значениях технологических и конструкционных параметров длина участка прогрева расплава капролактама до температуры реакции составляет 0,1 м, далее температура поддерживается в диапазоне 210-212 °С и близка к температуре теплоносителя. Конверсия мономера на выходе из реактора достигает 94%. Перестройка профилей скорости и температуры наблюдается на начальном участке трубы. Далее распределение температуры по радиусу практически равномерное, профиль скорости соответствует закону квадратичной параболы для ламинарного режима движения потока. Степень конверсии мономера в полимер распределена по радиусу трубы неравномерно. На оси трубы она ниже, чем у стенки. Но это различие постепенно уменьшается и на выходе из реактора сравнительно невелико. В слоях, прилегающих к стенке трубы, степень превращения мономера стремится к равновесному при данной температуре значению.

В состав установки входят струйные аппараты, предназначенные для удаления избыточной влаги из реакционной массы. Расплав поликапроамида (ПКА), проходя через фильтры, формируется в виде струй ПКА, при этом образуется развитая поверхность, через которую из расплава, при непрерывной продувке аппарата азотом, удаляется вода, создаются условия для смещения равновесия реакции поликонденсации в сторону образования полимера повышенной молекулярной массы. Математическая модель включает дифференциальное уравнение влагопроводности, уравнение теплового баланса в дифференциальной форме относительно температуры расплава, уравнение материального баланса для расчета влагосодержания потока азота и дополняющие соотношения. Численное исследование предложенной модели позволило оценить влияние основных конструкционных и технологических параметров на процесс удаления влаги из расплава ПКА в струйном аппарате.

Комплексы липосом с гидрофобизованными полиамфолитами
Логинова Е.В. Ситникова Т.А.

Студент 1 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: salem310591@mail.ru

Ранее было показано, что полиамфолиты, полученные алкилированием поли-4-винилпиридина ω -бромкислотами с длиной развязки между пиридином и карбоксильной группой больше единицы взаимодействуют с отрицательно заряженными липосомами, содержащими 20% положительно заряженного кардиолипина и 80% нейтрального фосфатидилхолина. В отличие от поликатионов, такие полиамфолиты оказались намного менее токсичными. Кроме того, наличие в них карбоксильных групп позволяет достаточно просто проводить их химическую модификацию с антителами, белками, лекарственными препаратами и др.

Однако недостатком подобных полиамфолитов является то, что их комплексы с липосомами недостаточно устойчивы при ионной силе раствора выше 0.02 моль. Т.е они не образуют комплексов с липосомами при физиологической ионной силе 0.15 моль.

Для того чтобы увеличить устойчивость комплексов в присутствии соли, нами были синтезированы полиамфолиты, содержащие помимо звеньев, алкилированных ω -бромпропионовой кислотой, звенья, содержащие от 2,5 до 13 % гексадецильных групп. Токсичность таких сополимеров не отличалась от токсичности сополимера, содержащего только звенья ω -бромпропионовой кислоты. Соплимеры формировали комплексы с липосомами, которые не разрушались при ионных силах вплоть до 0.5 моль. Соплимеры, содержащие 10 и 13% гексадецильных групп формировали комплекс при ионной силе раствора до 0.3 моль.

Литература

1. A.A. Yaroslavov, V.Ye. Kulkov, A.A.Efimova, M.O. Ignatiev.// *Thin Solid Films*. 1995. V 265. P. 66-70.
2. A.A. Yaroslavov, E.G. Yaroslavova, A.A. Rakhnyanskaya, F.M. Menger, V.A. Kabanov.// *Coll. And Surf. B. Biointerfaces*. 1999. № 16. P. 29-43.
3. Sunil Nath, Costas S. Patrickios, T.Alan Hatton.// *Biotechnol. Prog.* 1995. №11. P. 99-103.
4. А.А.Левина, А.А.Рахнянская, Н.С.Мелик-Нубаров, Ю.И.Мамукова, Н.В.Цветаева, Е.А.Романова, Т.В.Макарик, Н.Д.Хорошко.// *Патогенез*, (2004) 92-96.
5. A.A.Yaroslavov, V.A.Sinani,A.A.Efimova, E.G.Yaroslavova, A.A.Rakhnyanskaya, Y.A.Ermakov, N.A.Kotov.// *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 7322-7323.
6. . A.A.Yaroslavov, T.A.Sitnikova, A.A.Rakhnyanskaya, Ya.A.Ermakov, T.V.Burova, V.Ya.Grinberg, F.M.Menger. // *Langmuir*, 2007, 23, 7539-7544.

Влияние молекулярной массы полиакриловой кислоты на некоторые свойства ее водных растворов

Логунова А.А., Сивцов Е.В., Ясногородская О.Г., Гостев А.И.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт, кафедра химической технологии пластмасс, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: luishka86@mail.ru

Водорастворимые полимеры играют большую роль в науке, технике и технологии как полиэлектролиты, поверхностно-активные вещества и др. Одним из простейших их представителей является полиакриловая кислота (ПАК), которая в зависимости от молекулярной массы (ММ) может вести себя по-разному в водных дисперсных системах: как диспергатор, стабилизатор суспензий, умягчитель воды или как флокулянт. Поэтому актуальным представляется изучение возможностей направленного регулирования ММ ПАК и исследование зависимости ее поведения в водных растворах от ММ.

Образцы ПАК, отличающиеся ММ, получали радикальной полимеризацией акриловой кислоты (АК) в воде в присутствии ионов Cu^{2+} (CuSO_4), используя в качестве инициатора перекись водорода, при 90°C . В зависимости от концентрации $[\text{Cu}^{2+}]$ среднечисленная ММ составила $M_n = 4300-28000$. При увеличении $[\text{Cu}^{2+}]$ наблюдается четкая тенденция к сужению ММР образцов ПАК. На полученных образцах ПАК были исследованы ее свойства как поликислоты в зависимости от ММ путем потенциометрического титрования концентрированных ($[\text{COOH}] \approx 3.4$ моль·л⁻¹) и разбавленных ($[\text{COOH}] \approx 0.2$ моль·л⁻¹) водных растворов ПАК, а также в условиях, исключающих разбавление, когда в качестве титранта использовался раствор соли ПАК(Na) в щелочи той же концентрации, что и исследуемый раствор. Использование для титрования концентрированных растворов приводит к получению заниженных значений pK_a , поскольку в условиях тесного расположения макромолекул протоны карбоксильных групп, видимо, находятся в поле действия отрицательного заряда как своей, так и соседних макромолекул, что облегчает диссоциацию. Обнаружено, что чем выше ММ, тем ниже константа диссоциации поликислоты, что при равенстве линейной плотности заряда может быть объяснено повышением осмотического давления внутри макромолекулярного клубка большей ММ.

Также была исследована поверхностная активность полученных ПАК в водных растворах. Ход изотерм поверхностного натяжения слабо зависит от ММ ПАК, однако наблюдается следующая зависимость: по мере увеличения ММ в изученном диапазоне степень понижения поверхностного натяжения несколько возрастает, что связано с более эффективной адсорбцией макромолекул относительно высокомолекулярного полимера на границе раздела фаз "водный раствор – воздух".

Известно, что поверхностная активность таких полиэлектролитов сильно зависит от степени нейтрализации ионогенных групп, причем природа противоиона может играть значительную роль в их способности к адсорбции на границе раздела фаз. В данной работе влияние противоиона изучено на модельном сополимере АК с бутилакрилатом (БА), содержащем 10 мол.% звеньев БА, поскольку для него эффект понижения поверхностного натяжения выражен гораздо ярче. Исследование изотерм поверхностного натяжения водных растворов сополимера АК-БА, нейтрализованного на 50% соответствующими основаниями, показало, что в ряду Li–Na–K наибольшей поверхностной активностью обладает Na соль, а наименьшей – Li. Это объясняется тем, что самая большая в этом ряду гидратная оболочка лития уменьшает электростатическое взаимодействие катиона с отрицательно заряженной цепью, увеличивая тем самым растворимость полимера в воде и понижая его поверхностную активность. Отмечено, что максимальное влияние противоион оказывает на поверхностное натяжение разбавленных растворов, тогда как при концентрации полимера 5 масс.% оно практически полностью исчезает.

Моделирование методом ланжевеновской динамики растяжения полимерной глобулы за концы цепи²⁶

Ляпунова Д.И., Михайлов И.В.²⁷

студенты

Тверской государственной университет,
химический факультет, г.Тверь, Россия
E-mail: diana_lyapunova@inbox.ru

В последние годы возникли попытки понять механизм самосборки белковых глобулярных структур путем постепенного растяжения молекулы за концы, причем подобные эксперименты делаются на атомно-силовом микроскопе [1] и выполняется моделирование этого процесса методами молекулярной динамики [2,3]. Однако не существует простого соотношения между структурой белка и его механической стабильностью. Поэтому нами смоделирован процесс растяжения простейшей гомополимерной и гетерополимерной цепей в которых отсутствуют специфические взаимодействия.

Осуществить растяжение полимерной глобулы представляется возможным несколькими способами: приложением к концевым атомам одноименных зарядов большой величины, растяжение глобулы происходит за счет сил электростатического отталкивания; приложением к концевым атомам дополнительной, постоянной силы, направленной вдоль линии связывающей их, в противоположенные стороны; в атомно-силовой микроскопии наиболее часто реализуется режим растяжения с некоторой скоростью, при фиксации возникающих при этом сил.

В работе используется обобщенная модель свободно-сочлененной цепи. В рамках этой модели цепи все связи моделировались как жесткие геометрические ограничения фиксированной длины ($l\sigma$) и ван-дер-ваальсовы радиусы звеньев σ считались одинаковыми. Все отличие в свойствах «мономеров» определялось разницей энергетических параметров потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

В ходе работы было детально исследовано растяжение за счет электростатического отталкивания одноименных зарядов большой величины на концевых атомах и под воздействием постоянной растягивающей силы приложенной к концевым атомам глобулы. Изучались гомополимерные и гетерополимерные цепи с различными длинами блоков $n=1, 2, 3, 5, 10, 15, 30, 45$. Исследовались макромолекулы с длиной цепи $N=60, 90, 180$ звеньев. Получены зависимости величины растяжения от величин зарядов и растягивающих сил для различных длин блоков. Величина растяжения определялась как отношение среднеквадратичного расстояния между концами цепи при определенном заряде или силе к квадрату расстояния между концами в исходном глобулярном состоянии. При растяжении под влиянием электростатических сил происходит монотонное увеличение расстояния между концами цепи, при этом наиболее медленно удлиняется гомополимерная цепь. Характер растяжения мультиблочной цепи образованной короткими блоками с $n=1\div 5$ и более длинными блоками отличается. Растяжение цепи под действием постоянной силы носит скачкообразный характер, напоминающий фазовый переход.

Литература

1. Rief M., Gautel M., Oesterhelt F., Julio M., Fernandez J.M., Gaub H.E. // Science 1997. V. 276. P. 1109-1111.
2. West D. K., Olmsted P. D., Paci E. // J. Chem. Phys. 2006, v.124, 154909.
3. Глякина А.В., Галзитская О.В., Балабаев Н.К. // Вестник Твер. гос. ун-та. Сер. Химия. 2008. №8. с. 109 – 119.

²⁶ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №07-03-00385-а

²⁷ Авторы выражают благодарность к.х.н. Павлову А.С. за помощь в работе

Изучение сорбционной активности овомукоид-содержащих сорбентов в эксперименте

Макаревич Д.А., Федоров А.А., Рябцева Т.В.

*аспирант, м.н.с лаборатории прикладной биохимии, Институт биоорганической химии
НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

Появление любого нового полимера медицинского назначения всегда связано с необходимостью решения каких-либо конкретных задач определенной области медицины. В последние годы в Беларуси развивается экстракорпоральная медицина, разрабатываются и применяются новые биоспецифические сорбенты на полиакриламидной матрице. Данная матрица обладает хорошей гемосовместимостью, позволяет вводить лиганд на этапе полимеризации, однако существует и ряд недостатков: потеря лиганда в объеме геля, возможность выхода токсических мономеров в кровь, инкорпорирование частиц геля. Поэтому актуальной задачей является поиск матрицы нового типа, лишенной вышеперечисленных недостатков.

Сотрудниками Института биоорганической химии НАН Беларуси был предложен способ получения гранулированных полимерных материалов с модифицированной поверхностью, дающей возможность иммобилизовать лиганды различной природы на поверхность полимерной матрицы. Для оценки возможности перевода существующих биоспецифических гемосорбентов на новую матрицу был предложен прототип гемосорбента «Овосорб» на полипропиленовых гранулах. В качестве лиганда в данном сорбенте выступает мукопротеин овомукоид. Считается, что овомукоид избирательно связывает сериновые протеиназы плазмы крови.

Исследования по подавлению активности раствора трипсина (0,25 мг/мл Fluka) выполнялись в статическом стендовом эксперименте. Для определения активности трипсина использовали синтетический субстрат бензоиларгинин-р-нитроанилид. Эксперимент проводился в соотношении экспериментальный образец : раствор трипсина 1:5 соответственно.

Полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что активность трипсина в растворе изменилась с 528 единиц до 170 единиц для гемосорбента «Овосорб» и до 26,4 единиц для его полипропиленового аналога на 120-й минуте эксперимента. Сорбционная емкость для гемосорбента «Овосорб» составила 1,01 мг трипсина на 1 г сорбента, для аналога - 1,22 мг трипсина на 1 г сорбента.

Таким образом, проведенные исследования показали высокую сорбционную активность экспериментального гемосорбента «Овосорб» на модифицированной полипропиленовой матрице. Данное исследование указывает на необходимость перевода различных биоспецифических гемосорбентов на новую матрицу.

Литература

1. Макаревич Д.А. Биоспецифический сорбент для селективной элиминации антител к резус-фактору / Д.А. Макаревич, А.А. Фёдоров, О.В. Козлякова, В.И. Поликарпова, В.П. Мартинович, В.П. Голубович // VI съезд гематологов и трансфузиологов РБ, Минск, 2007 г: Тез. докл. – С. 89 – 90.
2. Макаревич Д.А. Анти-ДНК-плазмсорбент «НУКЛЕОСОРБ» в комплексной терапии больных системной красной волчанкой. / Д.Д. Дусь, В.В. Кирковский, В.П. Голубович, Н.П. Митьковская, Макаревич Д.А., А.К. Королик, А.В. Старостин, Г.А. Лобачева // Мат. 5-ой международной научно-практической конференции «Эфферентная терапия в коррекции нарушений гомеостаза» Гомель 2008, С. 21-23
3. В.В. Кирковский / Детоксикационная терапия при перитоните «Полифакт-Альфа.» Мн 1997 с.135-147

**Композиционные материалы на основе целлюлозы с модифицированным Na –
Монтмориллонитом**

Макаров И.С.¹

сотрудник

*Учреждение Российской Академии Наук Ордена Красного Знамени Институт
Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

E-mail: rus9906@rambler.ru

Исследованы структурные особенности процессов формирования природных биоразлагаемых нано- и микрокомпозитов на основе целлюлозы со слоистыми алюмосиликатами, получаемых через стадию твердофазного растворения целлюлозы в высокополярном растворителе донорного типа N-метилморфолин-N-оксиде (ММО). В качестве наполнителей целлюлозной матричной фазы были выбраны слоистые алюмосиликаты: Cloisite Na⁺ — природный Na-монтмориллонит и Cloisite 20A — монтмориллонит, модифицированный диоктадецилдиметиламмоний хлоридом.

С помощью метода РСА исследована эволюция структурных превращений по всем стадиям процесса формирования исследуемых композиционных систем. Установлено, что не смотря на полярность компонентов системы целлюлоза – ММО - Cloisite Na⁺ их стерическое несоответствие не позволяет относить полученные композиции к интеркалированным системам.

Структура смесевых растворов целлюлозы с добавками Cloisite 20A в ММО характеризуется ярко выраженной интеркаляцией макромолекул целлюлозы в межслоевые области глины.

Анализ взаимосвязи экваториальных и меридиональных рефлексов полученных дифрактограмм свидетельствует о том, что как глина, так и целлюлозная матрица, одноосно ориентированы и характеризуются хорошо выраженной текстурой. При этом рефлекс, отвечающий за межслоевую периодичность, локализован на экваторе, то есть пластины глины ориентированы параллельно оси экструзии.

Разработана оригинальная методика физической модификации Cloisite Na⁺ (M-Cloisite Na⁺), позволяющая в зависимости от условий проведения модификации получать образцы, в которых основной слоевой рефлекс глины при $2\theta_c=7^\circ$ или полностью смещается в область малых углов до значения $2\theta_c = 3-4^\circ$ (что соответствует увеличению d_c с 1,2 до 2,5-2,9 nm) или формируется 2-х фазная структура, в которой наряду с малоугловым рефлексом сохраняется также основной рефлекс при $2\theta_c=7^\circ$. Структура модифицированных образцов стабильна и сохраняется при комнатных условиях в течение длительного времени. С помощью методов седиментации и динамического светорассеяния (дискровая центрифуга CPS 24000) установлено, что после физической обработки размер частиц уменьшается в 2-3 раза. При введении частиц M-Cloisite Na⁺ в систему целлюлоза - ММО структура глины меняется кардинальным образом. При содержании M-Cloisite Na⁺ равном 5% , полученная композиция характеризуется потерей слоевой периодичности глины с образованием монослойных частиц наноразмерного уровня (эксфолируется). Увеличение содержания M-Cloisite Na⁺ до 10% приводит к частичной эксфолиации, основной рефлекс при $2\theta_c=7^\circ$ сохраняется, но его характер свидетельствует о существенном нарушении слоевой периодичности частиц глины.

Изучены реологические свойства растворов смесей на капиллярном микровязкозиметре и на ротационном вязкозиметре с рабочим узлом конус – плоскость.

¹ Автор выражает признательность старшему научному сотруднику к.х.н. Головой Л.К. и к.х.н. Реброву А.В. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

Сверхразветвленные поли(1,2,3-триазол-1,3,5-триазины) – от идеи к материалу²⁸

Малков Г.В.²⁹

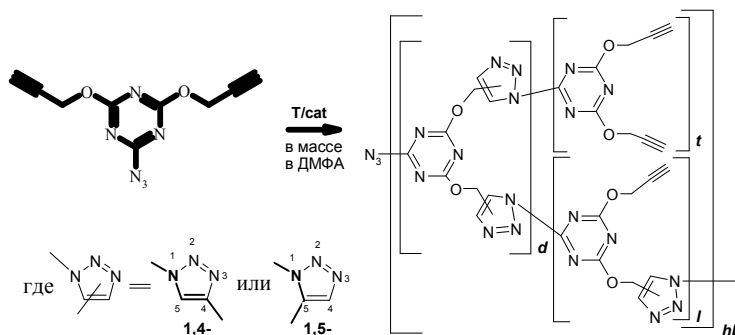
Научный сотрудник, к.х.н.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: gmalkov@icp.ac.ru

Все возрастающий интерес к сверхразветвленным полимерам (СРП) вызван тем, что они обладают необычной топологией и рядом уникальных свойств. Сейчас их используют в качестве иммобилизаторов и компатибилизаторов низкомолекулярных веществ, модификаторов свойств полимерных материалов, наноразмерных реакторов, в покрытиях, сенсорах и т.п. СРП различного строения синтезируют традиционными методами полимерной химии, однако получение СРП со специальными свойствами и необычной структурой возможно лишь с использованием «необычных» реакций – например, реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов к алкинам, которые до настоящего времени применяются очень редко.

В настоящей работе представлен весь путь исследований по созданию новых материалов на основе не имеющих аналогов сверхразветвленных поли(1,2,3-триазол-1,3,5-триазинов) (ТТСРП), начиная с формулировки требований к свойствам и строению мономера и заканчивая предложением по практическому использованию полученных полимеров.



Большое внимание в работе было уделено изучению процессов, протекающих при синтезе ТТСРП на основе азидо-ацетиленового мономера типа АВ₂ – 2-азидо-4,6-бис(проп-2-инилокси)-1,3,5-триазина, в зависимости от условий проведения реакции, определению основных кинетических закономерностей полимеризации и установлению структуры ТТСРП. В итоге был разработан простой и экологически безопасный способ получения ТТСРП в массе (или в присутствии перфтордекалина) с количественным выходом полимера, отсутствием побочных реакций, а также возможностью контроля над степенью полимеризации, т.е. соответствующий основным принципам “green” и “click chemistry”. На основании комплексного исследования физико-химических и физико-механических свойств сверхразветвленных поли(1,2,3-триазол-1,3,5-триазинов) было предложено их использовать в качестве модификаторов полиуретановых связующих.

Литература

1. Voit B. (2005) Hyperbranched polymers – all problems solved after 15 years of research? // J. Polym. Sci., A., V. 43., p. 2679-2699.
2. Малков Г.В., Лодыгина В.П., Шастин А.В., Эстрин Я.И., Бадамшина Э.Р., Михайлов Ю.М. (2007) Новые триазин-триазольные сверхразветвленные полимеры // Высокомолек. соед., Сер. Б., Т. 49(12), с. 2211-2214.
3. Malkov G. V., Shastin A. V., Estrin Ya. I., Badamshina E. R., Mikhailov Yu. M. (2008) Synthesis and characterization of the nitrogen-rich hyperbranched polymers – poly([1,2,3]-triazole-[1,3,5]-triazine)s // Propellants, Explosives, Pyrotechnics, V.33(6), p. 431-436.
4. Михайлов Ю.М., Ганина Л.В., Малков Г.В., Калмыков Ю.Б., Эстрин Я.И., Бадамшина Э.Р. (2007) Взаимодиффузия, фазовые равновесия и физико-механические свойства пластифицированных триазин-триазольных сверхразветвленных полимеров // Боеприпасы и Спецхимия, Т. 3, с. 29-34.

²⁸ Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 08-03-12116-офи).

²⁹ Автор выражает признательность к.х.н. Бадамшиной Э.Р., д.х.н. Шастину А.В. и д.х.н. Эстрину Я.И.

Полимеризация стирола в присутствии кремнийорганических ПАВ различной природы

Мансурова Е.Р., Левшенко Е.Н.³⁰

студент, аспирант

Московская Государственная Академия тонкой химической технологии имени М.В.

Ломоносова, факультет биотехнологии и органического синтеза, Москва, Россия

E-mail: katrina_ssh@pochtamt.ru

Полистирольные суспензии с узким распределением частиц по размерам находят широкое применение в медицине и биотехнологии. Одним из способов их получения является полимеризация стирола в присутствии нерастворимых в воде кремнийорганических поверхностно-активных веществ, таких как ди-*n*-толил-*o*-карбалкоксифенилкарбинол и α - (карбокситил) $-\omega$ - (триметилсилокси)полидиметилсилоксан. Эти поверхностно-активные вещества образуют эмульсии типа «масло в воде», потому что они в своем составе содержат объемные заместители и формируют на поверхности капель мономера структурно-механический фактор стабилизации.

В этом докладе представлены результаты исследования полимеризации стирола в присутствии кремнийорганического поверхностно-активного вещества, содержащего в молекуле две концевые функциональные группы. Предполагалось, что наличие этих групп в межфазных слоях частиц позволит провести их дальнейшую модификацию биополимерами. Полимеризацию стирола проводили в интервале объемных соотношений мономер/водная фаза от 1:2 до 1:9., при концентрации ПАВ равной 1% масс. в расчете на стирол, в присутствии персульфата калия в качестве инициатора при концентрации равной 1% масс. в расчете на стирол, при температуре 80°C.

Было установлено, что сохраняется высокая устойчивость реакционной системы и полимеризация протекает практически до полной конверсии мономера. В процессе полимеризации образуются полистирольные суспензии с узким распределением по размерам в интервале диаметров от 0,5 до 0,8 мкм. Полученные суспензии устойчивы в физиологических растворах и при хранении.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что на поверхности полимерно-мономерных частиц на ранних стадиях конверсии формируются электростатический и структурно-механический факторы стабилизации. Структурно-механический фактор стабилизации формируется за счет ПАВ и полимера, образующегося в межфазных слоях частиц, а электростатический фактор – за счет ориентации концевых полимерных цепей на границе раздела фаз, содержащих ионогенные группы – фрагменты молекул инициатора.

³⁰ Авторы выражают признательность профессору, д.х.н. Грицковой И.А. за помощь в подготовке тезисов.

Особенности синтеза композиционных материалов на основе полианилина³¹

Милакин К.А.

Студент 3го курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: milakin777@yandex.ru

Целью работы была разработка методики получения композиционных материалов на основе полианилина (ПАНИ) и полимерных матриц, таких как: нейлон-6 (ПАНИ-Нейлон-6) и полиэтилен (ПЭ) и изучение свойств данных материалов.

Композиционные материалы получали в результате окислительной полимеризации анилина под действием персульфата аммония в присутствии полимерных матриц нейлона-6 и полиэтилена. Структуру полученных композиционных материалов ПАНИ-Нейлон-6 и ПАНИ-ПЭ изучали с помощью ИК-спектроскопии.

В работе изучено влияние природы полимерной матрицы на структуру и свойства композиционных материалов. Установлено, что матрица нейлона-6 способна образовывать водородные связи со слоем ПАНИ в материале, что приводит к высокой механической стабильности композиционного материала. ПЭ характеризуется низкой способностью к образованию водородных связей с ПАНИ, что приводит к легкому удалению ПАНИ с пленки ПЭ.

Исследована зависимость свойств композиционного материала от степени окисления ПАНИ. Степень окисления ПАНИ оценивали по отношению интенсивностей максимумов поглощения при 1490 см^{-1} и 1580 см^{-1} в ИК-спектрах. Показано, что увеличение степени окисления ПАНИ вызывает уменьшение его электропроводности. Исследована способность ПАНИ в композиционном материале к кислотно-основным взаимодействиям в зависимости от степени его окисления.

Показана возможность использования композиционных материалов на основе ПАНИ в качестве высокочувствительного газосенсора на аммиак. Исследована возможность работы сенсора в двух режимах: потоковом и диффузионном режимах подачи воздуха. Определено, что в потоковом режиме предел чувствительности композиционного материала составляет - 1 част./млн, а в диффузионном – 10^{-7} г/см^3 .

³¹ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта РФФИ (грант № 08-03-00403-а).

Термодинамическая гибкость макромолекул диоксанлигнина *Avena sativa* L.

Миронов М.В.

М.Н.С.

Институт химии Коми научного центра Уральского отделения

Российской академии наук

E-mail: invivo@bk.ru

Лигнин – продукт ступенчатой дегидрогенизационной полирекомбинации трех оксикоричных спиртов: *n*-кумарового, синапового и кониферилового. Лигнин входит в состав ксилемы всех наземных растений. По своей полимерной структуре лигнин разнообразен. Так, лигнины хвойной древесины имеют нерегулярную разветвленную структуру. Лигнины лиственной древесины относятся к полимерам с регулярно разветвленной структурой. Некоторые исследователи [1] склоняются к мнению, что лигнины лиственной древесины относятся к классу звездообразных полимеров. Лигнины недревесного происхождения изучено недостаточно. По мнению авторов работ [2, 3] лигнины злаковых растений – ржи, ячменя, овса и пшеницы относятся к полимерам с линейной топологией цепей. В указанных работах представлены данные по изучению свойств разбавленных растворов диоксанлигнинов, приводятся фрактальные размерности полимерных клубков, делаются выводы о конфигурации макромолекул. Для более глубокого понимания полимерного строения лигнинов злаковых растений, выявления в них различий, необходимо изучение гибкости макромолекул указанных лигнинов. Цель данной работы – изучение термодинамической гибкости макромолекул диоксанлигнинов: 1) оболочек зерен овса (ДЛЮБ); и 2) ксилемы овса *Avena sativa* L. (ДЛКО). Для этого необходимо определение гидродинамического диаметра d и статистического сегмента Куна A .

В данной работе приводятся гидродинамические характеристики фракций лигнинов ДЛЮБ и ДЛКО: молекулярные массы M_{SD} и $M_{D\Box}$, характеристическая вязкость $[\eta]$, коэффициенты седиментации S и диффузии D , значения инвариантов Цветкова-Кленина A_0 . Представлены результаты расчета структурно-термодинамического параметра K_θ по построениям Штокмайера-Фиксмана, Богданецки и Флори-Фокса-Шефгена. Определены значения массы единицы длины M_L , гидродинамического диаметра d и статистического сегмента Куна A . Проведен сравнительный анализ термодинамической гибкости лигнинов. На основании полученных данных и проведенного анализа сделан вывод о гибкости цепных молекул ДЛЮБ и ДЛКО.

Литература

1. **Карманов, А. П.** Самоорганизация и структурная организация лигнина [Текст] / А. П. Карманов. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2004. – 271 с.
2. **Карманов, А. П.** Фрактальный анализ макромолекул лигнина [Текст] / А. П. Карманов, Л. С. Кочева, Ю. Б. Монаков // Химия и химическая технология, 2007. – №7. – Т.50. – С. 61-67.
3. **Кочева Л.С.** Лигнины из соломы: гидродинамические и конформационные свойства макромолекул [Текст] / Л. С. Кочева, А. П. Карманов, М. В. Миронов, В. А. Белый, В. Ю. Беляев, Ю. Б. Монаков // Журнал прикладной химии, 2008. – № 11. – Т. 81. – С. 1918-1924.

Особенности вязкоупругого поведения полиаллилкарбосилановых дендримеров

*Миронова М.В.*³²

Аспирант

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, РФ

E-mail: mariamir@inbox.ru

Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время имеется весьма ограниченное число экспериментальных работ, посвященных изучению вязкоупругих и релаксационных свойств дендритных структур. Вместе с тем, реологические свойства являются одними из наиболее важных свойств дендримеров, отражая поведение материала при различных режимах деформирования.

Целью данной работы было изучение вязкоупругих и термомеханических свойств полиаллилкарбосилановых дендримеров. В качестве объектов исследования были выбраны ундецильные (1) и диметисилоксановые (2) полиаллилкарбосилановые дендримеры пятой генерации.

Измерение динамического модуля сдвига дендримеров проводили на ротационном вискозиметре ПИРСП (измерительная ячейка конус-плоскость, температура испытания 20°C) и Фурье-спектрометре, работающем в режиме плоскопараллельного сжатия. Термомеханические испытания выполняли также на Фурье-спектрометре. Предел текучести материала определяли при 20°C методом плоскопараллельного сжатия с помощью прозрачной измерительной ячейки, позволяющей по изменению площади капли измерять напряжения сдвига.

Установлено, что вязкоупругие характеристики дендримера 2 сильно зависят от величины амплитуды деформации. Так, увеличение деформации с 6 до 90% сопровождается снижением динамических модулей почти на 1,5 порядка, а для дендримера 1 – всего на полпорядка. Частотные зависимости динамического модуля потерь дендримеров 1 и 2 также существенно различаются. Для дендримера 1 имеет место изменение модуля потерь, характерное для линейной вязкоупругой среды (G'' увеличивается на один порядок при возрастании частоты от 0,1 до 1 Гц), а для дендримера 2 наблюдается изменение модуля упругости, схожее с изменением этой величины для материалов с выраженным плато высокоэластичности (угол наклона зависимости G'' в двойных логарифмических координатах значительно меньше единицы).

По температурным зависимостям динамических модулей для обоих дендримеров обнаружены два релаксационных перехода – стеклование (в области температур 50...-110°C) и высокотемпературный переход (+150...+180°C). Характерно, что температурные зависимости модуля упругости дендримеров существенно различны при переходе через точку стеклования. Для образца 1 модуль резко снижается с повышением температуры, в то время как для образца 2 после расстекловывания модуль снижается до величины ~100 кПа и остается практически постоянным до точки второго перехода. Наличие второго температурного перехода подтверждается данными термомеханического анализа. Для дендримера 1 – $T_2=150^\circ\text{C}$, для дендримера 2 – $T_2=175^\circ\text{C}$.

Кроме этого, установлено наличие предела текучести для обоих дендримеров: 30 Па (1) и 6 кПа (2). Таким образом, можно говорить о различной степени структурирования данных дендримеров, обусловленной различным характером межмолекулярного взаимодействия.

³² Автор выражает благодарность чл.-корр. Музафарову А.М., к.ф.-м.н.Семакову А.В., чл.-корр. Куличихину В.Г.

**Компьютерное моделирование адсорбции
мультимольных регулярных сополимеров из раствора**³³

*Миронова О.Н., Николаева А.Н.*³⁴

Студенты магистратуры

*Тверской государственной университет, химический факультет,
кафедра физической химии, г.Тверь, Россия*

E-mail: mironova_plus@mail.ru

Поведение сополимеров вблизи поверхности вызывает интерес как в связи с перспективами использования упорядоченных структур при создании различных устройств нанотехнологии, так и при создании наполненных полимерных композитов.

Целью данной работы было исследовать методом компьютерного моделирования распределение плотности блоксополимеров вблизи поверхности разной кривизны при изменении концентрации и длин блоков макромолекулы.

В работе используется обобщенная модель свободно-сочлененной цепи, когда звено моделирует сегмент Куна. В рамках этой модели цепи, все связи моделировались как жесткие геометрические ограничения фиксированной длины ($l\sigma$), и ван-дер-ваальсовы радиусы звеньев σ считались одинаковыми. Все отличие в свойствах «мономеров» определялось разницей энергетических параметров потенциалов межмолекулярного взаимодействия. На валентные и торсионные углы никаких ограничений не накладывалось. Все расчеты выполнялись для цепи длиной $N=256$ звеньев. Цепь сополимера имела регулярное чередование блоков имеющих разное сродство к растворителю. Длины блоков варьировались, однако соотношение мономеров всегда оставалось 1 : 1. В работе использована модель поверхности, представляющая собой монослой частиц зафиксированных в определенных точках гармоническим потенциалом с равновесным расстоянием $l=1\sigma$. Взаимодействие с поверхностью моделируется как взаимодействие с частицами монослоя. Подобная модель позволяет добиться более равномерного распределения кинетической энергии по расчетной ячейке. При расчете межмолекулярных и адсорбционных взаимодействий с поверхностью использовалась комбинация потенциала Леннарда-Джонса и потенциала типа Юкавы с радиусом обрезки 5σ .

Выполнено моделирование методом ланжевеновской динамики процесса адсорбции блоксополимера на плоскую однородную поверхность и поверхность с нанесенным рисунком. Для исследования влияния кривизны поверхности было выполнено моделирование адсорбции на наночастицу сферической формы. В работе рассмотрены несколько систем, которые отличаются между собой длиной блока, плотностью (количеством цепей в системе), толщиной слоя и диаметром наночастицы. Получены профили распределения плотности звеньев полимера вблизи поверхности. Для наночастиц с размером сопоставимым с радиусом инерции полимерного клубка распределение плотности звеньев вблизи наночастицы сильно отличается от аналогичной зависимости для плоской поверхности. Рассчитаны структурные факторы и парные корреляционные функции для звеньев блоксополимера. Проведено сопоставление результатов моделирования для случая с не адсорбирующей поверхностью.

³³ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №07-03-00385-а

³⁴ Авторы выражают благодарность к.х.н. Павлову А.С. за помощь в работе

Радикальная сополимеризация N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида с фумаровой кислотой в растворе метанола³⁵

Мифтахова Р.М.^a, Воробьева А.И.^{b36}

Студентка; к.х.н.

^aБашкирский государственный университет, Уфа, Россия

^bИнститут органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия

E-mail: vorobjeva@anrb.ru

Сополимеризация N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (АМАХ) с малеиновой кислотой (МК) детально изучена в различных средах [1]. Установлено, что природа растворителя оказывает существенное влияние на относительные активности сомономеров. В частности, если при проведении реакции в водной среде и в растворе диметилсульфоксида образующиеся сополимеры имеют статистическое распределение сомономерных звеньев в макроцепи, то в среде метанола сополимеризация протекает с образованием чередующихся сополимеров с соотношением звеньев АМАХ:МК, равным 2:1. Таким образом, меняя среду, можно управлять процессом сополимеризации и получать сополимеры заданного состава. Указанные сополимеры нетоксичны, являются бактерицидами широкого спектра действия и могут найти применение в различных областях [2]. В связи с выше сказанным представлялось интересным исследовать сополимеризацию АМАХ с изомером МК – фумаровой кислотой (ФК), выяснить общие и специфические особенности сополимеризации *цис*- и *транс*-конфигураций кислот.

В настоящей работе приведены результаты исследований сополимеризации АМАХ с ФК в среде метанола. Было обнаружено, что сополимеризация указанной системы, в отличие от системы АМАХ-МК, протекает с образованием сополимеров со статистическим распределением сомономерных звеньев в макроцепи. Значения эффективных констант сополимеризации АМАХ (M_1) с ФК (M_2) равны: $r_1 = 0.10 \pm 0.01$ и $r_2 = 0.025 \pm 0.005$. Низкое значение произведения $r_1 \cdot r_2$ (0.0025) свидетельствует о высокой тенденции сомономерных звеньев к чередованию – каждый растущий радикал предпочтительно присоединяет ”чужой” мономер. Относительно высокая активность при сополимеризации с АМАХ ФК, отличающейся исключительно малой активностью в реакциях сополимеризации с другими мономерами [3], и высокая склонность к чередованию сомономерных звеньев в макроцепи объясняются большим различием донорно-акцепторных свойств сомономеров и образованием между ними стабильных ионных пар. В результате кинетических исследований установлены: порядок реакции: по инициатору – 0.5, мономеру – 2.3; значение эффективной энергии активации – 81.0 ± 2.0 кДж/моль. Методом ЯМР- спектроскопии установлено, что АМАХ вступает в реакцию сополимеризации, как и при его гомополимеризации [4], с участием обеих двойных связей с образованием пирролидиниевых фрагментов в макроцепи.

Литература

1. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Кузнецов С.И., Кунакова Р.В., Монаков Ю.Б. (2008) Влияние природы растворителя на радикальную сополимеризацию N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и малеиновой кислоты // *Высокомолекулярные соединения*, Т. А50, № 2, с.230–236.
2. Кунакова Р.В., Воробьева А.И., Абрамов В.Ф. (2000) Способ производства кожи. Патент № 2145978 Россия.
3. Хэм Д. (1971) *Сополимеризация*. М.: Химия.
4. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. (1988) Кинетика и механизм радикальной полимеризации N,N-диаллил-N,N-диаллиламмоний галогенидов // *Высокомолекулярные соединения*, Т. 30А, № 4, с.675–685.

³⁵ Работа выполнена при содействии фонда поддержки Ведущих научных школ (НШ-2186.2008.3).

³⁶ Авторы выражают благодарность д.х.н., проф. Колесову С.В. за помощь в подготовке тезисов.

Газонаполненные полимеры и электреты на их основе

Мишкина Юлия Васильевна

Студентка,

Миловидова Мария Алексеевна

Аспирантка

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

E-mail: mgalikhanov@yandex.ru

Газонаполненные полимерные материалы (пенопласты) представляют собой гетерогенные системы, состоящие из твердой или упруго-эластичной фазы (полимера) и газообразной фазы. Это особый вид полимерных материалов, отличающихся явно выраженной физической неоднородностью, своеобразием макроструктурного строения, напоминающего структуру застывшей пены. Пенопласты получают многими способами, среди которых часто используемым является вспенивание полимеров с помощью твердого химического газообразователя [1].

Из пенопластов можно получать различные виды тары и упаковки – ящики, лотки, коробки, вкладыши, поддоны, которые находят применение для упаковывания многочисленных видов продукции: овощей и фруктов, замороженной рыбы и птицы и т.д. Низкая теплопроводность пенопластов дает возможность увеличить время хранения замороженных продуктов в естественных условиях. Благодаря малой массе лотков и ящиков в них выгодно перевозить авиатранспортом ранние овощи и фрукты [1].

В то же время, имеются сведения об использовании электретов – диэлектриков, создающих в окружающем пространстве постоянное электрическое поле – для создания упаковки, позволяющей увеличивать срок хранения пищевых товаров. Это происходит вследствие того, что под действием электрического поля, присущего электретным материалам, снижается нежелательная активность микроорганизмов, вызывающих порчу продуктов питания [2].

Однако электреты на основе газонаполненных полимеров мало изучены [3]. Поэтому целью данной работы было исследование процессов получения газонаполненных полимерных электретов и изучение их свойств.

В ходе работы изучены электретные свойства газонаполненного полиэтилена и найдены пути их возможного регулирования, изменяя структурные характеристики пенопласта, содержание зародышеобразователя. Полученный газонаполненный полимерный короноэлектрет может применяться для создания упаковки, повышающей срок хранения ряда пищевых продуктов.

Литература.

1. Полимерная тара и упаковка. / Под ред. С.В. Генеля. М.: Химия, 1980. 272 с.
2. Галиханов М.Ф. и др. Бактериостатическая упаковка для мясных продуктов. // Пищ. пром-ть. 2006. № 12. С. 42-43.
3. Gerhard-Multhaupt R. Voided polymer electrets – New materials, new challenges, new chances. // Proc. of 11th Int. Symp. on Electrets. 2002. P. 36-45.

Термоокислительная деструкция композиций целлюлозная ткань - акриловый сополимер

Молодова А. А.

Аспирант

Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: molodova@bk.ru

Все произведения искусства в зависимости от условий хранения в той или иной степени подвергаются воздействию повышенных температур и влажности воздуха, а также УФ - облучению. В таких условиях со временем происходит старение и разрушение полимерных материалов памятника. Причиной этих разрушений является термоокислительная деструкция полимеров.

Целью данной работы явилось исследование термоокислительной деструкции акриловых (со)полимеров и их композиций с целлюлозной тканью.

Объектами исследования служили: гомополимер – полибутилметакрилат (ПБМА), двойные СПЛ бутилметакрилата (БМА), содержащие 10 моль.% винилацетата (ВА), или бутилакрилата (БА), а также тройной СПЛ состава 85 моль.% БМА-10 моль.% ВА-5 моль.% БА. И целлюлозная ткань – бязь (ГОСТ-29298-2005) производства «Красная талка», г. Иваново.

Термоокислительную деструкцию (со)полимеров проводили методом термогравиметрии в изотермичеком режиме в температурном интервале 270-310 °С.

Установлено, что наличие в (со)полимерах акриловых звеньев до $T=280^{\circ}$ замедляет процесс разложения сополимеров. Самая высокая скорость разложения у ПБМА. Медленнее всех разлагается тройной сополимер состава 85% БМА-10% ВА-5% БА ($[\eta]=0,2$ дл/г). При $T > 290^{\circ}\text{C}$ этот эффект нивелируется, т.к. разложение всех (со)полимеров протекает с одинаковой скоростью.

Было показано, что скорость распада композиций: целлюлозная ткань – СПЛ совпадает со скоростью распада чистого СПЛ. Значит при воздействии температуры на защищённый (со)полимерами экспонат из ткани в первую очередь будет происходить разложение СПЛ. Причём при низких температурах, т.е. на начальных стадиях разложения скорость процесса увеличивается, а затем она резко снижается. Такой характер зависимости может быть связан по всей вероятности в начале с образованием и накоплением активных радикалов, а затем их исчезновением. При высоких температурах с образованием активных радикалов одновременно происходит и их исчезновение.

На основании кривых потери массы СПЛ, целлюлозной ткани и их композиций были рассчитаны энергии активации (E_a). Самой малой энергией активации обладает гомополимер ПБМА ($[\eta]=0,07$ дл/г), а самой высокой – СПЛ состава 85% БМА-10% ВА-5% БА ($[\eta]=0,2$ дл/г), соответственно 29 и 45 ккал/моль. Это значит, что введение акрилового мономера в полимерную цепь оказывает стабилизирующее действие. Самое высокое значение энергии активации E_a имеет целлюлозная ткань ($E_a=49$ ккал/моль), так как энергия связей между молекулами целлюлозы высокая.

Таким образом, методом термогравиметрии, мы доказали, что полимерное покрытие из исследуемых (со)полимеров будет предохранять памятники на тканевой основе от разрушения при воздействии повышенных температур.

Время жизни и время рептации мицеллярных цепей поверхностно-активного вещества в полуразбавленных растворах

Молчанов В.С.

аспирант

Физические факультет, Московского государственного университета им. М.В.

Ломоносова,

119991, Ленинские горы, д.1, стр.2, Москва, Россия

Молекулы поверхностно-активного вещества (ПАВ) за счет амфифильного строения агрегируют в водном растворе, образуя мицеллы. Это происходит, так как уменьшается невыгодный контакт гидрофобных частей молекул с водой. В присутствии соли в растворе образуются длинные гибкие мицеллы, их называют «червеобразными». Поскольку молекулы связаны нековалентно, мицеллы обратимо разрываются. Время между двумя разрывами называют временем жизни. Такие агрегаты ведут себя подобно полимерам и при высокой концентрации они переплетаются друг с другом, образуя сетку зацеплений, в результате чего раствор приобретает вязкоупругие свойства. Движение мицелл в такой системе происходит путем рептации. В зависимости от соотношения времени жизни и времени рептации в растворе обнаруживают разное реологическое поведение. В пределе, когда время жизни намного меньше времени рептации цепи называют «живущими», а когда время жизни намного превышает время рептации – «неразрывными».

В нашей работе было исследовано анионное ПАВ – олеат калия, образующее «червеобразные» мицеллы. Из анализа реологических данных были оценены времена жизни и времена рептации в полуразбавленных растворах в зависимости от концентрации ПАВ и температуры. На концентрационной зависимости вязкости обнаружены две области, соответствующие «неразрывным» и «живущим» цепям. Переход от одной области к другой происходит при изменении отношения времени жизни к времени рептации мицелл. Время жизни и время рептации по-разному реагируют на изменение концентрации ПАВ и температуры. Показано, что при повышении концентрации ПАВ время жизни мицелл уменьшается, а время рептации увеличивается, что обусловлено увеличением средней длины мицеллярных цепей. При нагревании уменьшаются оба характерных времени в растворе за счет увеличения тепловых колебаний молекул в мицеллах.

В результате были получены численные значения характерных времен процессов в полуразбавленных растворах олеата калия, определены их зависимости от концентрации ПАВ и температуры.

Литература

1. В.С. Молчанов, Ю.А. Шашкина, О.Е.Филиппова, А.Р. Хохлов. *Коллоидный журнал*, 2005, т.67, №5, с.668-671.
2. V.S. Molchanov, O.E. Philippova, A.R. Khokhlov, Y.S. Kovalev, A.I. Kuklin. *Langmuir*, 2007, v.23, pp.105-111.
3. В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова. *Коллоидный журнал*, 2009, т.71, №2, с.1-7.

¹ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 08-03-00978).

Хлорсодержащий комплекс 5,15-бис(4'-третбутилфенил)-2,8,12,18-тетра(н-бутил)-3,7,13,17-тетраметилпорфирина Fe (III) в радикальной полимеризации метилметакрилата³⁷

Назарова С.В., Исламова Р.М.³⁸

магистрант, кандидат химических наук

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия

E-mail: puzin@anrb.ru

Исследована радикальная полимеризация метилметакрилата (ММА), инициированная азодиизобутиронитрилом (АИБН) или пероксидом бензоила (ПБ), в присутствии хлорсодержащего комплекса 5,15-бис(4'-третбутилфенил)-2,8,12,18-тетра(н-бутил)-3,7,13,17-тетраметилпорфирина Fe (III) (П).

Показано, что использование комплекса порфирина Fe (III) при полимеризации ММА, инициированной АИБН, позволяет «сглаживать» нежелательный гель-эффект процесса. Последовательное повышение концентрации добавки приводит к снижению общей скорости полимеризации (рис.).

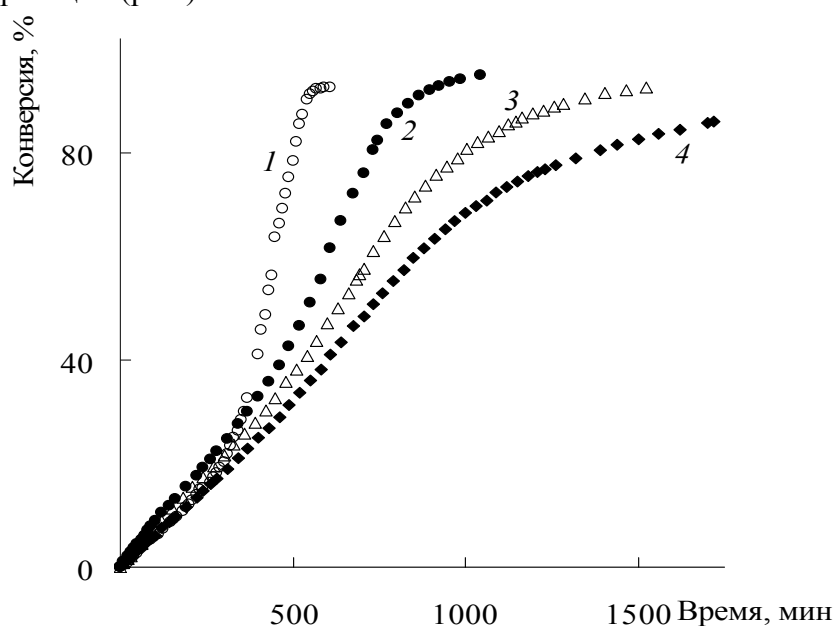


Рис. Зависимость конверсии ММА от времени полимеризации в присутствии АИБН и П. [АИБН] = $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹; [П] = 0 (1), $0.5 \cdot 10^{-3}$ (2), $1.0 \cdot 10^{-3}$ (3) и $3.0 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ (4). Температура процесса: 60°C.

В случае использования в качестве инициатора ПБ в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ железохлорпорфирина при 60°C конверсия мономера составила 30% за 25 часов. Увеличение содержания порфирина приводит к практическому прекращению процесса полимеризации. Очевидно, это связано с комплексообразованием металлопорфирина и пероксидного инициатора, что сопровождается образованием неактивных в полимеризации продуктов [1].

Литература

1. Matyjaszewski K., Xia J. (2001) Atom Transfer Radical Polymerization // Chem. Rev, V. 101, N 9, p. 2921-2990.

³⁷ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках Фонда поддержки научных школ (НШ-2186.2008.3).

³⁸ Авторы выражают признательность академику Ю.Б. Монакову и члену-корр. РАН О.И. Койфману за помощь в подготовке тезисов.

Экологически безопасные герметики и полимерные покрытия. Новые подходы к синтезу мультифункциональных олигомеров и методам их отверждения

Несмелов А.А., Стебунов Д.С.³⁹

Студенты III курса факультета БС

Московская государственная академия тонкой химической технологии имени

М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: Nesmelov56@gmail.com

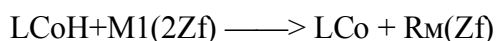
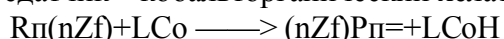
Цель исследования – синтез новых мультифункциональных олигомеров (МФО) и разработка экологически безопасной технологии их отверждения для решения следующих задач: а) создания недорогих герметизирующих водостойких материалов, применение которых способно эффективно решить проблемы изоляции и заделки швов, в первую очередь, в условиях замкнутых пространств – шахтах, тоннелях, метрополитене, канализационных колодцах и т.п. б) получения стойких полимерных покрытий с хорошей адгезией к металлам, пластмассам, резине, стеклу и др. для защиты электрооборудования (в т.ч. электронных плат), устранения дефектов антикоррозийных компаундов силовых установок, кабелепроводов, корпусов подвижного состава (в т.ч. автомобилей) и пр. в) Выполнение работ и эксплуатация оборудования в замкнутых пространствах накладывает жесткие ограничения на способы отверждения МФО – необходимы такие критерии, как:

- 1) "холодное" отверждение МФО – т.е. при $T \sim 15-25^{\circ}\text{C}$ на воздухе;
- 2) экологическая безопасность процесса – т.е. отсутствие заметных количеств вредных растворителей;
- 3) относительно высокая скорость отверждения – т.е. время процесса $\sim 0,5$ ч.

Практическое воплощение цели работы предполагает принципиально новые подходы. К ним относятся:

1) Выбор доступного "базового" мономера (M_1) – мета-диизопропенилбензола (ДИПБ) с двумя функциональными группами ($\text{ФГ} = 2\text{Zf}$): $\sim\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. Эти ФГ способны как к участию в радикальной олигомеризации с образованием МФО с несколькими свободными $n\text{Zf}$, так и к последующему отверждению МФО до сетчатых структур по катионному механизму, что обеспечивает выполнение условий 1-3 пункта в).

2) Синтез МФО с малой вязкостью ($P_n=3\div 6$ и $n\text{Zf}=P_n$) проводили согласно относительно новому радикальному механизму, включающему "вынужденную" каталитическую передачу цепи на M_1 (инициатор – радикалы H^* из молекулярного H_2 ; передатчик – кобальторганический хелат LCo) по схеме:



где R_n и R_m – МФ полимерные и мономерные радикалы; LCoH – хелатный гидрид кобальта; $(n\text{Zf})P_n$ – МФО с n свободных ФГ и концевой (эндо- или экзо-) группой $\text{C}=\text{C}$; первая реакция – передача цепи, а вторая – реиницирование на гидриде Co .

3) Осуществление соолигомеризации M_1 с другими мономерами – в частности, стиролом, метил- и бутилметакрилатом, что существенно расширяет `ассортимент` МФО и позволяет варьировать свойства герметиков и покрытий – снизить хрупкость, увеличить пластичность и повысить адгезию сеток к различным по типу поверхностям.

4) Катионное отверждение МФО осуществлялось при комнатной температуре на воздухе (влага – катализатор) в течение 0,5ч в присутствии тривиальных катионных систем на основе SnCl_4 или p -толуолсульфокислоты (дегидрат) с содержанием растворителя в системах ниже 5%вес, что соответствует цели работы и пункту "в") стр.1.

Полученные герметики, пленки и покрытия показали удовлетворительные согласно стандартам физико-химические свойства (твердость, $t_{\text{стекл}}$ и пр.).

³⁹ Автор выражает признательность доценту, к.х.н. Богатикову Б.Ф. за помощь в подготовке тезисов.

Получение полимер/кремнеземных нанокомпозитов различной морфологии⁴⁰

Нестерова Е.А.

Студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: runningtothesun@mail.ru

Крейзинг в жидких средах позволяет заполнять полимерную матрицу различными органическими и неорганическими веществами и создавать нанокомпозиты с высокой взаимной дисперсностью компонентов. Путем изменения структуры крейзованного полимера и способа введения наполнителя были получены гибридные материалы с однородным и слоистым распределением второго компонента.

В данной работе описывается метод получения полимер/кремнеземных нанокомпозитов из промышленных пленок изотактического полипропилена (ПП), полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Использование реакционноспособных крейзующих сред позволило проводить химическую модификацию в объеме пор полимерных матриц. В качестве крейзующих сред и прекурсоров кремнезема были взяты сверхразветвленный полиэтоксисилоксан (ПЭОС), его смеси с изопропанолом и тетраэтоксисилан (ТЭОС). Гидролитическая поликонденсация прекурсоров проводилась при комнатной температуре в изометрических условиях в присутствии кислотного или щелочного катализатора. Количество введенного наполнителя менялось от 5 до 35 об. % в зависимости от типа прекурсора. Дисперсность частиц кремнезема и морфология композита зависели от типа полимера и прекурсора и от условий гидролитической поликонденсации. При использовании в качестве прекурсора ПЭОС, полученный композит состоял из двух взаимопроникающих сеток (Рис. 1а): между ориентированных полимерных фибрилл диаметром 6-8 нм располагался кремнеземный наполнитель. Структура композитов, полученных из ТЭОС и смесей ПЭОС с изопропанолом, была другой. Основная часть кремнезема располагалась на поверхности образцов, формируя непрерывный слой. В объеме полимера образовывались отдельные сферические наночастицы диаметром 5-150 нм (Рис. 1б).

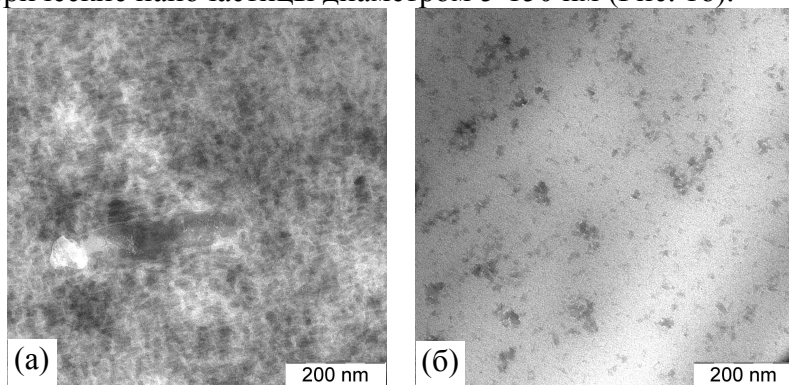


Рис. 1. ПЭМ микрофотографии ультратонких срезов ПП/кремнеземных нанокомпозитов, полученных из (а) ПЭОС и (б) 5 об. % смеси ПЭОС с изопропанолом.

Литература

1. Trofimchuk E.S., Nesterova E.A., Meshkov I.B., Nikonorova N.I., Muzafarov A.M., Bakeev N.Ph, *Macromolecules*. 2007. V.40. P.9111.

2. Trofimchuk E.S., Nikonorova N.I., Semenova E.V., Nesterova E.A., Muzafarov A.M., Meshkov I.B., Kazakova V.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F., *Nanotechnologies in Russia*. 2008. V.3. P.201.

⁴⁰ Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 08-03-00692).

**Модификация низкомолекулярного стиролосодержащего сополимера
малеиновой кислотой и перспектива применения полученного продукта**
Никулина Н.С.

аспирант

Воронежская государственная лесотехническая академия, Воронеж, Россия

E-mail: noodl-on-sky@mail.ru

Решение проблемы переработки и использования отходов неразрывно связано с защитой окружающей среды от загрязнений, комплексным использованием сырья и материалов. Это способствует увеличению производительности технологических процессов, более полному и экономичному использованию дорогого химического сырья. Химическая модификация важный аспект изменения и регулирования свойств полимерных материалов. Введение функциональных групп в сополимер позволяет целенаправленно изменять его свойства. Нахождение новых областей применения полученных продуктов - важная и актуальная задача.

Работа посвящена модификации малеиновой кислотой низкомолекулярного полимерного материала, содержащего стирол (75-80 %), и полученного на основе неперелых соединений кубового остатка ректификации возвратного растворителя – толуола производства полибутадиена. Интерес к использованию малеиновой кислоты (МК) для модификации базируется на том, что МК является побочным продуктом производства фталевого и малеинового ангидридов.

Наилучшие условия процесса модификации определены с использованием метода планирования эксперимента. Исследование влияния таких факторов, как содержание МК, температуры и продолжительности процесса, проводили с применением плана латинского квадрата 4×4. Для каждого фактора были взяты четыре уровня варьирования: фактор А – дозировка МК – 0; 3,0; 6,0; 9,0 % масс.; факторы В и С – температура – 120, 150, 180, 210 °С и продолжительность процесса – 8, 16, 24, 32 ч. Ход процесса контролировался по изменению средней молекулярной массы \overline{M}_v , кислотного и бромного чисел путем отбора проб через определенные промежутки времени.

Получены регрессионные уравнения зависимости средней молекулярной массы, бромного и кислотного чисел от вышеперечисленных факторов :

для молекулярной массы (\overline{M}_v)

$$Y_{\text{мол. мас.}} = 2.92 \cdot 10^{-7} \cdot (1562 + 69 \cdot a) \cdot (1439 + 2.6 \cdot b) \cdot (1322 + 63 \cdot c - 1.5 \cdot c^2)$$

для бромного числа, г Br₂/100 г

$$Y_{\text{бром. числ.}} = 3.96 \cdot 10^{-3} \cdot (17.34 - 0.32 \cdot a) \cdot (19.31 - 2.07 \cdot 10^{-2} \cdot b) \cdot (16.22 - 1.625 \cdot 10^{-2} \cdot c)$$

для кислотного числа, мг КОН/г

$$Y_{\text{кислот. числ.}} = 2.32 \cdot 10^{-2} \cdot (4.07 + 0.884 \cdot a) \cdot (-9.48 + 0.19 \cdot b - 5.36 \cdot 10^{-4} \cdot b^2) \cdot (0.708 + 0.682 \cdot c - 1.58 \cdot 10^{-2} \cdot c^2)$$

Анализ зависимостей показал, что повышение содержания МК и температуры приводит к возрастанию средней молекулярной массы и описываются уравнениями первого порядка. Продолжительность модификации можно описать уравнением второго порядка, проходящего через максимум. Кислотное число закономерно возрастает с увеличением содержания МК в реакционной смеси. Однако влияние температуры и продолжительности описывается уравнениями второго порядка имеющие максимум. Это может быть связано с частичной дегидратацией МК и превращением её в малеиновый ангидрид. Таким образом, варьируя содержанием МК, продолжительностью процесса и температурой можно целенаправленно изменять свойства получаемого материала в зависимости от предъявляемых требований.

Модифицированные МК полимерные материалы могут найти применения для защитной обработки древесных материалов с целью придания им гидрофобных свойств, повышения прочностных показателей, а также в композиционных составах различного назначения. Кроме того данные продукты могут быть использованы как наполнители в производстве растворных и эмульсионных каучуков.

Полимерные сетки, полученные в присутствии разветвленных полиметакрилатов различного строения: синтез, структура, свойства⁴¹

Ожиганов Виктор Викторович⁴²

аспирант

Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

E-mail: ovv@icp.ac.ru

В рамках задачи получения полимерных материалов с новым комплексом физико-химических свойств синтезированы сетчатые полимеры на основе диметакрилата 1,6-гександиола (ДМГД) в присутствии высоких концентраций (5-40 мас.%) разветвленных полиметакрилатов (РПМ) различного строения и их фуллеренсодержащих производных (ФРПМ).

РПМ и ФРПМ, использованные в качестве добавок, были получены с помощью контролируемой передатчиком цепи радикальной сополимеризации ММА с диметакрилатом триэтиленгликоля в толуоле в отсутствие и в присутствии фуллерена C₆₀. Определены их молекулярно-массовые параметры, содержание остаточных связей C=C, измерены температуры стеклования и изучены реологические свойства. Сделаны выводы о влиянии фуллерена на физико-химические свойства разветвленных макромолекул. Методами ИК- и УФ-спектроскопии исследовано строение ФРПМ, полученных допированием исходного РПМ молекулами C₆₀, и полимеров, содержащих ковалентно связанный C₆₀.

Исследованы структурно-кинетические особенности формирования полимерных сеток на основе ДМГД в присутствии РПМ различного состава и степени разветвления и ФРПМ. Обнаружено существенное влияние добавок РПМ и ФРПМ на кинетику трехмерной радикальной полимеризации ДМГД в массе, структуру и свойства (физико-механические, термомеханические) образующихся полимерных сеток. Проведенный золь-гель анализ полимеров ДМГД с добавками РПМ и ФРПМ, содержащего ковалентно связанный фуллерен, показал, что с ростом их содержания в сетчатом полимере возрастает доля золь-фракции. На примере полимерных сеток с добавками РПМ установлено, что золь-фракция представляет собой сополимер разветвленного строения. Используя разветвленный сополимер, меченный дейтерированным ММА (d-РПМ), методом ИК-спектроскопии было показано, что звенья d-РПМ содержатся в золь- и в гель-фракциях полимеров. Таким образом, макромолекулы РПМ и ФРПМ лишь частично участвуют в трехмерной радикальной полимеризации ДМГД в качестве реакционноспособного макромономера и, преимущественно служат инертным полимерным наполнителем, по-видимому, вследствие стерических ограничений реакции полимерных радикалов с “подвешенными” связями C=C разветвленных макромолекул.

На основании экспериментальных данных сделан вывод о возможности формирования с помощью добавок РПМ (ФРПМ) полимерных сеток, новым элементом топологической структуры которых являются реакционноспособные макромолекулы РПМ (ФРПМ), участвующие в радикальных процессах и встраивающиеся в растущие полимерные цепи. Вместе с тем часть макромолекул РПМ (ФРПМ) остаются химически инертными и выступают в роли полимерного наполнителя. Показана перспективность ФРПМ для получения полимерных сеток, соединяющих уникальные свойства РПМ и сетчатых макромолекулярных структур с физико-химическими свойствами замкнутой формы углерода – фуллерена.

⁴¹ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-03-33018).

⁴² Автор выражает благодарность старшему научному сотруднику, к.х.н. Курмаз С.В. за помощь в проведении работы.

Мицеллы диблок-сополимеров с ядром, сформированным полиэлектролитным блоком.

Патюкова Елена Сергеевна

аспирант

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
физический факультет, Москва 11989, Россия*

E-mail: patyukova@polly.phys.msu.ru

Данная работа посвящена теоретическому исследованию мицеллообразования в водных растворах диблок-сополимера, один блок которого гидрофильный, а другой блок гидрофобный с небольшой долей диссоциирующих звеньев. Мы предсказываем существование двух новых типов мицелл, сформированных подобным диблок-сополимером. Корона мицелл состоит из гидрофильного блока, а ядро, сформированное гидрофобным блоком, может быть «полиэлектролитным» или «иономерным». В случае мицелл с полиэлектролитным ядром практически все ионные группы диссоциируют, и контрионы выходят из ядра в объем раствора. Случай мицелл с иономерным ядром реализуется, когда контрионы конденсируются на цепях ядра, формируя ионные пары с заряженными группами гидрофобных блоков. Переход между режимами «полиэлектролитных» и «иономерных» мицелл происходит при изменении степени заряженности блоков ядра и сопровождается немонотонным поведением агрегационного числа. Такие восприимчивые к внешним воздействиям диблок-сополимерные мицеллы могут быть интересны как наноконтейнеры в различных прикладных задачах.

Исследование полимерных мембран на основе полифениленоксида для получения сложных эфиров в гибридном процессе, включающем реакцию и первапорацию

Пенькова А.В.

аспирант

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,

Санкт - Петербург, Россия

stasya84@gmail.com

Для получения сложных эфиров используют реакцию этерификации, которая является обратимой. Задача смещения равновесия данной реакции для количественного выделения сложных эфиров весьма актуальна.

Целью данной работы являлось развитие нестандартного подхода к получению сложных эфиров с использованием гибридного процесса (реакция + первапорация). Такой гибридный процесс представляется перспективным, так как не требует больших временных и материальных затрат по сравнению с традиционными способами получения сложных эфиров. В процессе первапорации транспорт малых молекул осуществляется по следующему механизму: сначала один из компонентов разделяемой смеси сорбируется материалом мембраны, растворяется, диффундирует и десорбируется с ее обратной стороны. Движущей силой процесса является перепад давлений над мембраной и под ней. Для успешного проведения первапорации важен мембранный материал и условия проведения эксперимента.

В настоящей работе исследовано первапорационное разделение химически равновесных этерификационных смесей разного состава для получения сложных эфиров (этилацетата и метилацетата) посредством гомогенных и композитных мембран на основе 2,6-диметилполифениленоксида (ПФО). В качестве подложки композитной мембраны использовали гидрофобную пористую мембрану МФФК-0. При анализе транспортных свойств мембран было получено, что проницаемость и селективность композитных мембран были выше по сравнению с гомогенной мембраной. Были проведены первапорационные эксперименты для бинарных смесей, компоненты которых составляют реакцию этерификации (спирт/вода, сложный эфир/вода). Для объяснения полученных результатов были проведены сорбционные эксперименты ПФО и МФФК-О в спиртах, уксусной кислоте, воде и сложных эфирах, из которых были рассчитаны параметры полимер-растворитель.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00812).

Зависимость структуры ксерогелей от условий проведения гелеобразования в системе сополимер (винилиденфторид и тетрафторэтилен) – пропиленкарбонат⁴³

Петкиева Д.В., Удра С.А., Герасимов В.И.

*Студент, кандидат химических наук, доктор химических наук.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: diana_petkiewa@mail.ru

Одним из эффективных методов формирования и управления надмолекулярной структурой является проведение контролируемых фазовых превращений в соответствующих полимерных растворах. При этом путем контроля условия проведения фазового разделения можно влиять на морфологию полимерной фазы, регулируя структуру в широких пределах от высокодисперсной до грубой гетерогенной. Важным этапом перехода от раствора к твердым образцам является гель-фаза, представляющая собой трехмерную макромолекулярную сетку с пространственным остовом и узлами различной природы. Сетка геля позволяет зафиксировать и удержать образовавшуюся в результате фазового разделения структуру полимерной фазы на последующих стадиях, связанных с удалением или экстракцией растворителя. Благодаря перечисленным выше особенностям надмолекулярного строения, термообратимые гели являются важным этапом на пути получения различного рода материалов от мембран до высокопрочных высококомодульных волокон по методу гель-технологии.

В последнее время наблюдается повышенный интерес к гелям на основе растворимых фторопластов. Это вызвано возможностью их применения в производстве полимерных мембран различного назначения, обладающих химической стойкостью.

Целью данной работы являлось: установление возможных режимов проведения гелеобразования в системе на основе сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (Ф-42) в растворителе пропиленкарбонат (ПК), определение взаимосвязи условий гелеобразования и структуры получающихся ксерогелей.

Для установления режимов гелеобразования в системе Ф-42–ПК методом спектрофотометрии была определена зависимость температуры фазового разделения от концентрации раствора в диапазоне 0,5-10 масс.%. За момент фазового разделения принимали температуру резкого изменения оптической плотности. В связи с тем, что метод дифракции рентгеновских лучей указывает на кристаллическую структуру гелей, и принимая во внимание выпуклую форму кривой концентрация полимера – температура фазового разделения, можно предположить, что в системе происходит кристаллическое фазовое разделение и кривая представляет собой ликвидус.

В двухфазной области методом малоамплитудной колебательной реометрии были установлены температурно-концентрационные границы существования гель-состояния в диапазоне концентраций 0,5-10 масс.%, а также кинетические особенности гелеобразования. Рост модуля накопления, отвечающего за образование физических связей в системе при гелеобразовании, во времени указывает на то, что основные процессы гелеобразования протекают за времена меньше 30 мин.

Для исследования структурных особенностей ксерогелей были выбраны два режима получения гелей, отличающихся степенью переохлаждения системы. Гели в виде пленок получали из 5% раствора Ф-42 в ПК путем термостатирования при -30°C или при 45°C в течение 30 мин. Структура ксерогелей исследована методами РСА, ДСК, электронной сканирующей и оптической микроскопии. Показано, что степень влияния температуры гелеобразования на структуру ксерогелей зависит от масштаба надмолекулярных структур. Получены пористые образцы Ф-42 с регулируемой структурой, которые могут быть использованы для приготовления мембран и фильтров.

⁴³ Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках грантов Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант №08-03-00759) и Гранта Президента (МК-1442.2008.03).

Получение композитов полистирола с наноструктурированными люминофорами⁴⁴

Петров А.А.^{1,2}, Борщев О.В.², Лупоносков Ю.Н.²

Студент факультета химической технологии полимеров

¹Российский Химико-Технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²ИСПМ РАН, Москва, ул. Профсоюзная, д.70, Россия

E-mail: lable-Anton@yandex.ru

В настоящее время является актуальной проблема детектирования различных типов излучений. Обычно в качестве чувствительного элемента для регистрации ионизирующего излучения используют сцинтилляторы — вещества, обладающие способностью излучать свет при поглощении излучения различной природы (гамма-квантов, электронов, альфа-частиц и т. д.). Важное место среди сцинтилляторов занимают пластмассовые сцинтилляторы — твердые растворы флуоресцирующих органических соединений в подходящей полимерной матрице. Пластмассовые сцинтилляторы обладают хорошими оптическими свойствами, могут применяться в широком интервале температур, при этом из них можно получить сцинтилляторы больших размеров. Основываясь на известных представлениях о сцинтилляторах и люминесцентных наполнителях, в данной работе впервые методом экструзионного смешения были получены сцинтилляторы на основе полистирола и ряда олиготиофенсиланов разветвленного и дендритного строения [1] в качестве наноструктурированных люминесцентных наполнителей.

Смешение с целью получения однородного композита проводилось на двухшенковом микросмесителе с компьютерным управлением. Предварительно высушенные гранулы блочного полистирола и наполнителя через воронку вводились в разогретую до заданной температуры рабочую зону микросмесителя. Задачей данной работы являлось получение пластических сцинтилляторов с определенным набором концентраций наполнителя (от 0,05 до 2,0% масс.), что достигалось методом разбавления композитов с большей концентрацией в процессе экструзии. В ходе работы проводилась оптимизация технологических параметров переработки (температура смешения, частота вращения шнеков, скорость охлаждения пленок) для получения необходимых оптических свойств композита. После перемешивания при оптимальных условиях извлекались оптически прозрачные стренги полимерного композита. Следующей стадией работы являлось получение оптически прозрачных пленок толщиной до 100 мкм. Для этого полученные стренги композита перерабатывали методом прессования.

Полученные композиты использовались для изучения зависимости сцинтилляционной эффективности полистирольного сцинтиллятора от концентрации и химической структуры используемого олиготиофенсилана. С помощью оптических методов доказано молекулярное распределение наполнителя в полистирольной матрице, что, с учетом его наноразмерной природы, и определяет особые свойства исследуемых композитов. Сцинтилляционная эффективность некоторых из полученных образцов достигала 93% относительно кристалла антрацена, что превосходит лучшие промышленные аналоги, имеющие эффективность не более 65%. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности данной работы, и могут привести к созданию пластических сцинтилляторов нового поколения.

Литература.

1. Y.N. Luponosov, S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, O.V. Borshchev, E.A. Shumilkina, A.M. Muzafarov, *Chemistry of Materials*, 2009, v. 21, No. 3, p. 447-455.

⁴⁴ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-03-01037) и Федерального агентства по науке и инновациям (Госконтракт № 02.513.11.3382).

Исследование полимеризации пропилена в присутствии катализаторов на основе *анса*-цирконоценов новых типов

Писковой Р.А.

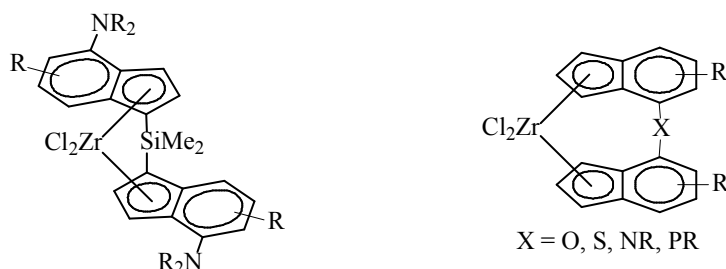
Аспирант 3-его года

Институт химической физики имени Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия

Roman.piskovoy@gmail.com

Рацемические *анса*-металлоцены в присутствии подходящих активаторов образуют высокоактивные катализаторы полимеризации олефинов [1,2]. Такие системы позволяют проводить регио- и стереоселективную полимеризацию прохиральных олефинов и, прежде всего, пропилена [3]. Их использование позволяет синтезировать материалы со свойствами, которые невозможно получить при помощи традиционных катализаторов Циглера-Натта или хромовых катализаторов фирмы Филипс. Открытие первых гомогенных каталитических систем на основе металлоценов и метилалюмоксана (МАО) для получения изотактического и синдиотактического полипропилена вызвало огромный интерес исследователей, направленный на оптимизацию строения таких комплексов с целью получения более совершенных катализаторов [4]. Учитывая беспрецедентную активность и селективность таких катализаторов, дальнейший дизайн структур цирконоценовых комплексов, а также соотнесение их с результатами исследований закономерностей полимеризации в присутствии соответствующих катализаторов остается важной задачей в настоящее время.

Целью нашего исследования был синтез новых типов рацемических *анса*-цирконоценов, а также исследование катализаторов на их основе в процессе полимеризации пропилена. Кроме того, отдельной задачей было проведение сравнительного исследования образующихся полимеров.



Отдельные представители катализаторов на основе комплексов двух вышеуказанных типов обладают очень высокой активностью и стереоселективностью, что объясняется не только структурными особенностями выбранных комплексов, но также и электронными эффектами заместителей в лигандах инденильного типа.

Литература

1. Chen, E. Y.-X.; Marks, T. J. Cocatalysts for metal-catalyzed olefin polymerization: Activators, activation processes, and structure-activity relationships // *Chem. Rev.* 2000, v. 100(4), pp. 1391-1434.
2. *Metalloenes: Synthesis, Reactivity, Applications*, Togni, A.; Halterman, R. L., Eds.; Wiley-VCH, 1998.
3. Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. Selectivity in propene polymerization with metallocene catalysts // *Chem.Rev.* 2000, v. 100(4), pp. 1253-1346.
4. Spaleck, W.; Küber, F.; Winter, A.; Rohrmann, J.; Bachmann, B.; Antberg, M.; Dolle, M.; Paulus, E. F. The influence of aromatic substituents on the polymerization behavior of bridged zirconocene catalysts // *Organometallics* 1994, v. 13, pp. 954-963.

Диэлектрическая дисперсия сегнетоэлектрических нанокристаллов сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом

Плаксеев А.А.⁴⁵

аспирант

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия

E-mail: alex08crys@mail.ru

Ультратонкие пленки сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом П(ВДФ/ТрФЭ) состава 70/30 были приготовлены методом Ленгмюра-Блоджет (ЛБ) посредством переноса молекулярных слоев сополимера с поверхности воды на поверхность стекла с напыленным в качестве электрода алюминием [1]. Для получения нанокристаллов ЛБ пленка в два монослоя (МС) была отожжена при $T=139^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов [2]. С помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) охарактеризованы размеры нанокристаллов: толщина 20 nm и диаметр 200 nm. Для проведения диэлектрических измерений на пленку с нанокристаллами наносились изолирующие несегнетоэлектрические слои азокрасителя МЭЛ-26 с помощью метода ЛБ и напылялся верхний алюминиевый электрод. Измерения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости были выполнены в частотном диапазоне $10^3 \div 10^7$ Hz и в температурном интервале $20-110^{\circ}\text{C}$ на спектрометре Novocontrol Technologies. На образец подавалось измерительное напряжение 0.8 V.

Частотные зависимости $\epsilon'(f)$ и $\epsilon''(f)$ для нанокристаллов согласуются с релаксационной функцией в теории Дебая и аналогичны зависимостям $\epsilon'(f)$ и $\epsilon''(f)$ в ЛБ пленках при температурах существования сегнетоэлектрической фазы от 20 до 100°C [3]. Время релаксации τ определялось по формуле $\tau = 1/2\pi f_m$, где f_m - частота, при которой наблюдается пик ϵ'' ($f_m = 8 \cdot 10^3$ Hz, $\tau = 2 \cdot 10^{-7}$ s).

При температуре 100°C характер частотных зависимостей ϵ' и ϵ'' значительно изменяется. Появляется другой релаксационный максимум ϵ'' на частоте $2,5 \cdot 10^3$ Hz. Эта низкочастотная аномалия сохраняется в интервале температур от 110°C до 70°C , т.е. в температурной области гистерезиса, где имеет место сосуществование сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз. Высокочастотный максимум ϵ'' при $f = 8 \cdot 10^5$ Hz, характеризующий релаксацию диполей в сегнетоэлектрической фазе, проявляется снова при дальнейшем охлаждении от 70°C до 20°C .

Таким образом, для сегнетоэлектрических нанокристаллов при фазовом переходе при $T=100^{\circ}\text{C}$ прослеживается развитие релаксационных явлений, появление низкочастотного максимума ϵ'' , который сохраняется при охлаждении в температурной области гистерезиса от 100°C до 70°C . Можно предположить, что происходит поляризация среды типа Максвелл-Вагнера, обусловленная инъекцией носителей заряда из электродов и накоплением зарядов на границах неоднородностей, связанных с сосуществованием двух фаз.

1. S. Palto, L. Blinov, A. Bune, E. Dubovik, V. Fridkin, N. Petukhova, K. Verkhovskaya, and S. Yudin. *Ferroelectrics Letters*, 19, 65 (1995).

2. M. Bai and S. Ducharme, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 16 (2004).

3. А.А. Плаксеев К.А. Верховская. Материалы международной научной конференции «Молодые ученые-2008», Москва. ч.2. 11 (2008)

⁴⁵ Автор выражает благодарность научному руководителю профессору К.А.Верховской и профессору Н.Д.Гавриловой и к.ф.-м.н. А.М.Лотонову за помощь в эксперименте.

Работа поддержана РФФИ (грант 09-02-00096).

Термодинамика растворов лигнина *Juglans regia*

Полина И.Н., Карманов А.П.

Младший научный сотрудник

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

E-mail: shamshina@rambler.ru

Существенное влияние на термодинамическое качество растворителя и конформационное состояние лигнина в растворе оказывают состав растворителя и температура. Изучение индивидуального и взаимного влияния этих параметров на систему лигнин-растворитель – важный шаг в понимании процессов взаимодействия между лигнином и растворителем, что позволяет прояснить роль изменений качества растворителя в формировании физико-химических свойств растворов лигнина. Полиэлектролитная природа и топология лигнина определяют конформационное состояние полимера и вносят коррективы в его поведение при наложении внешнего воздействия. Исследование физико-химических свойств растворов лигнина при изменении температуры и качества растворителя позволяют составить представление о термодинамике процессов образования раствора и выявить особенности взаимосвязи структура–свойства. Лигнины в растворе в области концентраций ниже критериев разбавленности ведут себя подобно увеличивающимся в объеме полиэлектролитам. Зависимость приведенной вязкости от концентрации области сильного разбавления существенно отклоняется от прямолинейной зависимости. Природа этого явления сводится к возникновению двойного диффузного слоя за счет ионизации активных групп. Введение в систему низкомолекулярной соли снимает аномалии в вязкостных зависимостях, которые становятся линейными. При этом выбор соли не столь существенен. Как показали исследования растворов лигносульфонатов [1], это не влияет на суть происходящего явления, а лишь незначительно сказывается на степени изменений, происходящих в растворе.

Цель работы – изучение влияния температуры и состава растворителя на гидродинамические и термодинамические характеристики растворов лигнина.

В работе проводили оценку химической структуры диоксанлигнина грецкого ореха *Juglans regia* (ДЛО). ДЛО содержит: С – 57.6 %, Н – 5.6 %, О – 36.8 %, ОСН₃ – 21.9 %, СООН – 4.1 %, мономерный состав S:G:H – 58:28:14. Гидродинамические и термодинамические характеристики раствора ДЛО исследовали в системах: ДЛО–ДМФА и ДЛО–ДМФА–LiCl при разбавлении (7.5 – 2%) и изменении температуры в интервале от 25 до 85 °С. Анализировали значения характеристической вязкости, коэффициента набухания g , второго вириального коэффициента A_2 , энтропийного Ψ и энтальпийного K параметров при различных температурах. Изучали влияние изменений температуры и термодинамического качества растворителя на систему полимер–растворитель в области концентраций от 2 до 0.1% в ДМФА. В этой области наблюдаются аномалии вязкостных зависимостей, не исчезающие при добавлении LiCl. При этом гидродинамические размеры макромолекулярного клубка увеличиваются более чем в 3 раза.

Установлено, что с повышением температуры термодинамическое качество систем ДЛО–ДМФА и ДЛО–ДМФА–LiCl ухудшается. Обе системы достигают Θ -состояние при 50 °С. Установлено, что растворы ДЛО в ДМФА и в ДМФА–LiCl являются растворами с нижней критической температурой смешения ($\Delta S < 0$, $\Delta H < 0$), причем система ДМФА–LiCl является термодинамически более выгодной для ДЛО.

Литература

1. Афанасьев, Н.И. Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов [Текст] / Н. И. Афанасьев, С. Е. Тельтевская, Н. А. Макаревич, Л. Н. Парфенова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 205 с.

Химическая модификация синтетических полимеров для исследования методом масс-спектрометрии с источником МАЛДИ

Половков Николай Юрьевич¹, Борисов Роман Сергеевич²

аспирант¹, сотрудник²

¹Российский университет дружбы народов, факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия; ²Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: polovkov@gmail.com

Масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) является эффективным методом исследования синтетических полимеров. Однако регистрируемые масс-спектры содержат пики только протонированных или катионизированных молекул, что пригодно для определения молекулярно-массового распределения, однако далеко не всегда позволяет устанавливать более тонкую структуру макромолекул-характер и количество концевых групп, последовательность звеньев, особенности строения каркасных олигомеров. В некоторых случаях элементы структуры могут быть установлены с применением тандемной масс-спектрометрии и распада после источника, а также с использованием анализаторов FT-ICR. Проблема существует и при исследовании неполярных полимеров, не способных присоединять катион. Большую помощь в решении этих задач может оказать предварительная химическая модификация, которая включает создание ковалентно-связанного заряда или укорочение полимерной молекулы (например, озонолиз, аминолиз, гидролиз). В настоящем сообщении речь будет идти о применении простых дериватизационных методов, таких как силилирование, ацилирование присутствующих в полимере функциональных групп для получения дополнительной структурной информации (определение природы и количества концевых и боковых групп, дифференциация линейных и циклических олигомеров, установление структуры каркасных олигомеров и др.), а также улучшения разрешающей способности, различения изобарных ионов и т.д..

Ярким примером такой методологии является использование предварительного силилирования для определения числа гидроксильных групп в олигомерах, полученных конденсацией из 3-метакрилоилоксипропилтриметоксисилана. При введении триметилсилильной (трет-бутилдиметилсилильной, фтофемесильной) групп удается определять количество ОН-групп, а в некоторых случаях и приписывать двумерное или трехмерное строение олигомерам, которые могут содержать (или не содержать) одну или больше гидроксильных групп. Помимо этого, масс-спектры триметилсилилированных олигомеров измеряются при меньшей энергии лазера, что позволяет достичь лучшего разрешения.

В другом случае дериватизация (триметилсилилирование и ацилирование) использовалась для различения циклических и линейных изомерных олигомеров в ряду поли(1,2-пропилен)гликоля и полиэтиленгликоля. Промышленные полимеры первого типа содержали минорные компоненты, по молекулярной массе отличающиеся от регулярных олигомеров на 18 Да. Такие продукты дегидратации могли быть циклическими (ОН-группы отсутствуют) либо линейными (одна концевая ОН-группа). После оптимизации реакций дериватизации зарегистрированы масс-спектры, свидетельствующие о количественном превращении всех гидроксильных групп в образце. При этом сдвиг молекулярной массы после того или иного метода дериватизации свидетельствовал, что минорные компоненты содержат одну ОН-группу, что указывает на их линейную структуру. В случае полиэтиленгликолей данная методология позволила подтвердить наличие среди минорных компонентов олигомеров с концевой этокси-группой.

Очевидно, что во многих случаях применение предварительной химической модификации может обеспечивать получение обширной структурной информации об исследуемых полимерах.

Конформационные переходы в водно-органических растворах амфифильных макромолекул N-алкилпроизводных поли-2-метил-5-винилпиридина и их комплексов с анионными поверхностно-активными веществами

Полунина М.А.

Младший научный сотрудник кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева

Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии имени М.В. Ломоносова, факультет Биотехнологии и Органического Синтеза, Москва, Россия

E-mail: mayu-pol@yandex.ru

В настоящей работе методом вискозиметрии исследовано изменение конформации в изопропиловом спирте и его смесях с водой макромолекулы поли-2-метил-5-винилпиридина (ПМВП) в зависимости от степени N-алкилирования этил- и н-октилбромидом, а также стехиометрических комплексов этих полимеров с додецилсульфатом натрия (ДСН) и алкил(C₁₅)сульфонатом натрия (Е-30).

Показано, что в малополярном растворителе - изопропанол, независимо от длины ковалентносвязанного N-алкильного радикала, приведенная вязкость монотонно уменьшается с увеличением концентрации ионных групп в макромолекуле. Это обусловлено сворачиванием клубка макромолекулы вследствие ухудшения термодинамического качества растворителя с ростом концентрации ионных групп. Для N-этилпроизводного ПМВП это приводит к переходу «клубок-глобула» и выделению полимера со степенью N-алкилирования ~70 моль-звено % в гетерофазу. Появление максимумов при степенях N-алкилирования 40-50 моль-звено % на аналогичных зависимостях для комплексов этих полимеров с ПАВ связано с разворачиванием цепи макромолекулы при низких степенях N-алкилирования вследствие кулоновского отталкивания положительных зарядов N-алкилпиридиниевых групп из-за диссоциации ионных пар комплекса в этом растворителе, с одной стороны, и сжатием клубка макромолекулы при увеличении степени N-алкилирования из-за ухудшения качества растворителя, с другой стороны.

Такие представления о влиянии изменения степени N-алкилирования на конформацию макромолекул подтверждают результаты изучения добавок воды на приведенную вязкость растворов этих полимеров и их комплексов. Добавка к изопропанолу небольших количеств воды приводит к гидратации ионных групп и вследствие этого к разворачиванию цепи макромолекулы. Дальнейшее увеличение концентрации воды приводит к переходу «клубок-глобула» и выделению полимера в гетерофазу вследствие ассоциации гидрофобных звеньев полимера при низком содержании длинноцепных боковых заместителей, как это показано в таблице. Из этой же таблицы видно, что концентрация воды, при которой происходит фазовый переход, зависит от особенностей структуры комплекса.

Таблица. Концентрация воды, при которой происходит выделение из раствора N-алкилированных ПМВП и их комплексов с ПАВ.

N-алкил	Степень N-алкилирования, моль-звено %	Комплекс	Концентрация воды при которой происходит фазовый переход, об. %
этил*	13	-	Растворим во всем диапазоне
этил**	98	-	Растворим при концентрации воды от 38 до 100
этил	97	+	22
н-ОКТИЛ	22	+	49
н-ОКТИЛ	80	+	25

* - полимер растворим во всем диапазоне концентраций

** - в области содержания воды от 0 до 38 об. % полимер не растворим, при большем содержании воды – растворим

Создание проточного ферментного реактора на основе химотрипсина, иммобилизованного на поверхности макропористого сорбента монолитного типа *

Пономарева Е.А.¹

¹Студент химического факультета Санкт-Петербургского Государственного Университета, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: evgeniyaponomareva@yandex.ru

Макропористые полимерные носители монолитного типа представляют значительный практический интерес и находят широкое применение в качестве стационарных фаз в газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии, а также в капиллярной электрохроматографии. Высокая проницаемость макропористых сорбентов монолитного типа, обусловленная особенностями морфологической структуры, обеспечивает специфический механизм быстрого переноса вещества за счет преобладанием конвекции над диффузией. В результате реализуется возможность использования существенно более высоких скоростей элюции, чем в случае традиционных дисперсных сорбентов. Уникальные структурные характеристики макропористых сорбентов монолитного типа привлекательны для создания биореакторов на основе иммобилизованных ферментов. Активность и стабильность иммобилизованных ферментов в значительной степени зависят не только от свойств самого фермента, но и от природы твердого носителя и типа связи между фрагментом и матрицей.

Целью данной работы являлось получение ферментных биореакторов на основе химотрипсина (ХТР), иммобилизованного на поверхности макропористых монолитных дисков, полученных на основе сополимера ГМА-ЭДМА (СІМ Epoxy Disks, ВІА Separations, Slovenia), а также исследование влияния способа ковалентной иммобилизации ХТР на его ферментативную активность и стабильность. Иммобилизация ХТР на поверхности ГМА-ЭДМА СІМ дисков осуществлялась двумя способами. Один из способов заключался в одностадийной реакции ковалентного связывания аминокрупп ХТР с эпоксигруппами сорбента. Другие – в предварительной функционализации сорбента аминокгруппами и ковалентного прикрепления полимерного спейсера, несущего альдегидные группы, с последующим связыванием ХТР. В качестве спейсера использовали водорастворимый сополимер 2-деокси-N-метакриламино-D-глюкозы с N-винилпирролидоном и диэтилацетатом акролеина (п(МАГ-ВП-ДААК)).

Изучение активности иммобилизованного ХТР проводилось на примере ферментативного гидролиза этилового эфира N-бензоил-L-тирозина (БТЭЭ) и бычьего сывороточного альбумина (БСА), растворы которых рециркулировались через каждый из полученных дисков. Гидролазное расщепление субстрата оценивалось спектрофотометрически по изменению оптической плотности раствора субстрата в процессе рециркуляции. В случае БСА гидролизаты анализировали методами гелепроникающей хроматографии и капиллярного электрофореза. Определение константы Михаэлиса (K_m) и удельной активности (V_m) проводилось путем построения зависимостей скорости ферментативного гидролиза от концентрации субстрата с последующей линеаризацией полученных данных по методу Лайнуивера-Бэрка.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 08-08-00876-а) и Государственного Фонда Поддержки Ведущих Научных школ (грант № 4391.2008.3).

** Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Влах Е.Г. , а также заведующей лабораторией “Полимерных сорбентов и носителей для биотехнологии” УРАН ИВС РАН д.х.н. Тенниковой Т.Б. за помощь в обсуждении полученных результатов.

Разветвленные поли-N-винилпирролидоны как полимеры-носители химических соединений (на примере гидрофильных красителей и фуллерена C₆₀)⁴⁶

Пыряев Александр Николаевич⁴⁷

аспирант

Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

E-mail: pan@icp.ac.ru

Цель настоящей работы – изучить перспективы применения разветвленных поли-N-винилпирролидонов (ПВП) различного состава и строения в качестве полимеров-носителей молекул гидрофильных красителей и гидрофобных молекул фуллерена C₆₀. Разветвленные сополимеры получены с помощью одностадийного метода, основанного на процессах радикальной сополимеризации N-винилпирролидона с диметакрилатами различного строения в этаноле и в толуоле, контролируемой агентом передачи цепи – 1-декантиолом, и охарактеризованы различными физико-химическими методами.

Исследованы возможности разветвленных сополимеров различного состава и строения инкапсулировать по типу “гость-хозяин” с образованием полимерных контейнеров молекулы гидрофильных красителей – метилового синего, метилового оранжевого, бенгальского розового и метиленового синего, отличающихся ван-дер-ваальсовыми объемами, молекулярными массами, геометрией молекул и типом заряженных частиц в воде. Обсуждается состояние красителя, иммобилизованного в полимерном контейнере, в полимеризующихся растворителях – метилметакрилате, стироле, диметакрилате этиленгликоля, отличающихся термодинамической совместимостью с отдельными составляющими макромолекулы, и в соответствующих полимерах. Методами электронной спектроскопии в видимом диапазоне, ИК-спектроскопии и ДСК изучены межмолекулярные взаимодействия в системе полимер-краситель. Установлен неспецифический (универсальный) характер связывания молекул красителя с полимерами за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Обнаружено влияние молекул красителей, распределенных внутри макромолекул, на температуру стеклования разветвленных сополимеров. Обсуждаются вопросы ассоциатообразования ионов красителей в воде и в полимерном контейнере, растворенном в хлороформе и в твердом состоянии.

Показано, что поли-N-винилпирролидоны разветвленного строения могут служить полимерами-носителями гидрофобных молекул фуллеренов, ковалентно связанных с полимерными цепями. Фуллеренсодержащие ПВП были получены с помощью традиционного метода – контролируемой передатчиком цепи радикальной сополимеризации N-винилпирролидона (N-ВП) с диметакрилатами в толуоле в присутствии C₆₀. Строение и свойства фуллеренсодержащих ПВП изучены комплексом физико-химических методов, включая ИК-спектроскопию, электронную спектроскопию и ДСК. С помощью вискозиметрии изучены их реологические свойства. Обсуждается влияние фуллерена, встроенного в полимерные цепи, на структуру и свойства ПВП. При смешивании растворов ПВП и фуллерена C₆₀ в толуоле получены нековалентные фуллерен-полимерные комплексы (ФПК). Результаты анализа ИК- и УФ-спектров исходных ПВП и их ФПК, указывают на образование донорно-акцепторного комплекса между карбонилем лактамного цикла звеньев N-ВП и молекулой фуллерена.

Таким образом, на примере гидрофильных красителей и гидрофобных молекул фуллерена показано, что разветвленные сополимеры на основе N-ВП эффективны как полимеры-носители соединений различной химической природы.

⁴⁶ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-03-33018).

⁴⁷ Автор выражает благодарность старшему научному сотруднику, к.х.н. Курмаз С.В. за помощь в проведении работы.

**Исследование свойств полимерных сорбентов для ликвидации разливов
нефтепродуктов на грунтах**

Разумова И.Ю.

Аспирант

*Московский автомобильно-дорожный институт (государственный технический
университет), факультет естественных наук, Москва, Россия*

E-mail: irina-razumva@rambler.ru

Существует множество технологий ликвидации разливов нефтепродуктов. Данные технологии с различной эффективностью применяются как на твердой поверхности, так и на воде.

В представленной работе рассматриваются наиболее распространенные на сегодняшний день сорбенты (Нефлесорб, Уремикс 913, Петротрит) для ликвидации разливов нефтепродуктов на твердых поверхностях, таких как бетон, асфальт, грунт. Их показатели сравниваются с показателями специально синтезированных сорбентов на основе этилен-пропиленовых каучуков, модифицированных гидрофильными полимерами.

Технологические требования к полимерным сорбентам:

- - Транспортировка, не требующая специальных условий, таких как температура, влажность и т.д;
- Хранение, не требующее специальных условий;
- Полная локализация и ликвидация последствий нефтеразливов на грунтах;
- Легкость нанесения (без использования специальных средств, навыков и без соблюдения специальных условий, таких как температура, влажность и т.д);
- Локализация последствий нефтеразливов за время не более чем три часа на любой подстилающей поверхности;
- Отсутствие необходимости утилизировать (полностью биоразлагаем);
- Небольшая стоимость.

На основании проведенных опытов и дальнейшем сравнении полученных результатов были сделаны следующие выводы:

- Использование известных сорбентов для очистки нефтезагрязненного грунта не эффективно.
- Проведение специальных мероприятий при небольших разливах нефтепродуктов на территории нерационально.
- При проникновении нефтепродуктов в массив грунта (например, при разгерметизации подземных резервуаров) для их сбора наиболее эффективен метод затопления в сочетании с дренажем. Однако, эффективность этого метода снижается с увеличением вязкости нефтепродуктов (при низких температурах) и глубины проникновения в грунт.

В качестве наиболее подходящего описанным свойствам следует использовать сорбент на основе модифицированного этилен-пропиленового каучука.

Синтез и свойства дендронизованных полимеров на основе битиофенсилана^{48,49}.

Расулова Н.Н.^{1,2}, Лупоносов Ю.Н.².

Студентка БС факультета, кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева

¹Московская Академия Тонкой Химической Технологии им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт синтетических полимерных материалов им. С.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

E-mail: rasulnn@mail.ru

В последние годы значительно возрос интерес к синтезу макромолекул упорядоченной структуры. Одним из этапов исследования подобных молекул стали дендронизованные полимеры, которые представляют собой структурный гибрид между классическими полимерными системами и дендримерами, сочетая в себе особенности строения и свойств обоих. Дендронизованные полимеры находят свое применение во многих областях науки. Значительный интерес вызывают перспективы использования дендронизованных полимеров в органической оптоэлектронике, где они могут служить функциональными материалами для создания новых поколений оптоэлектронных устройств, таких как органические светоизлучающие диоды, фотоэлектрические преобразователи энергии (солнечные батареи), источники когерентного излучения (лазеры) и др. Из литературных данных известно, что тиофенсилановые звездообразные молекулы [1] и дендримеры [2] обладают высокой эффективностью люминесценции. Дендронизованных полимеров, содержащих олигойтиофеновые фрагменты, соединенные через атом кремния, в литературе не описано, и вопрос о влиянии структуры на фотофизические свойства таких систем остается открытым. Поэтому, целью работы являлся синтез и исследование свойств дендронизованных полимеров на основе битиофенсилана (Рис.1).

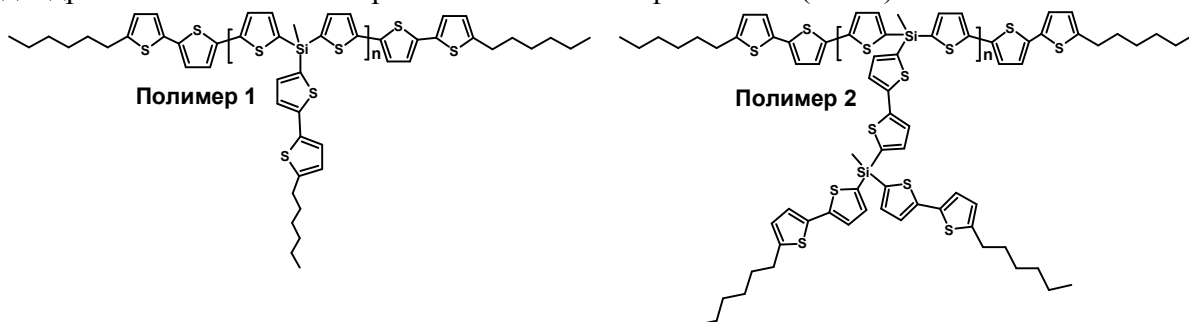


Рис.1: Структурные формулы полученных дендронизованных полимеров 1 и 2.

Для синтеза дендронизованных полимеров была выбрана реакция кросс-сочетания в условиях Кумады с использованием никелевого катализатора, проходящая по механизму живых цепей. В результате были получены полимеры 1 и 2 с реакционным выходом 76% и 69%, соответственно, обладающими узким молекулярно-массовым распределением. В докладе будут представлены особенности синтеза полимеров и исходных мономеров, а также результаты исследования свойств полученных дендронизованных полимеров методами вискозиметрии, светорассеяния, абсорбционно-люминесцентной спектроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа.

Литература:

1. M. Ishikawa, H. Teramura, K. Koo Lee, W. Schneider, *Organometallics* 2001, 20, 5331-5341.
2. Y. Luponosov, S. Ponomarenko, N. Surin, A. Muzafarov, *Organic Letters* 2008, Vol 10, №13, 2753-2756.

⁴⁸ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта РФФИ № 03-07-01037а и Федерального агентства по науке и инновациям (Госконтракт № 02.513.11.3382).

⁴⁹ Автор выражает признательность за помощь в подготовке тезисов в.н.с., к.х.н. С.А. Пономаренко ИСПМ им. Ениколопова РАН.

Изучение кинетики сополимеризации 4-хлорфенизоцианата с ϵ -капролактоном в присутствии капролактата натрия

Резванова Э.А.

*Преподаватель полимерного института, кандидат химических наук
Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия*

E-mail: m.ilmira@mail.ru

Ранее были изучены реакции взаимодействия лактонов с диизоцианатами в присутствии каталитических количеств капролактата натрия. Процессы протекали с высокой скоростью и сопровождались образованием высоковязких систем. Это не удивительно, так как известно, что изоцианаты являются одними из наиболее эффективных активаторов действия лактамов щелочных металлов в процессах анионной сополимеризации.

Для изучения кинетики процесса взаимодействия лактонов с изоцианатами методом аналитического титрования были определены скорости расходования изоцианатных групп на начальной стадии процесса сополимеризации при различных мольных соотношениях. Было установлено, что увеличение содержания 4-хлорфенизоцианата приводило к существенному ускорению реакции (табл. 1).

Таблица 1 – Константы скорости реакции сополимеризации ϵ -капролактона и моноизоцианата при различных мольных соотношениях

Соотношение мономеров, мол %		$k \cdot 10^3, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
ϵ -капролактон	моноизоцианат	
80	20	0,07
70	30	0,22
60	40	0,25

Об этом же свидетельствует и характер нарастания выхода полимера, который достигает наибольших значений в области 50 мол% 4-хлорфенизоцианата в исходной смеси.

Повышение температуры также приводило к существенной интенсификации процесса. Так, константы скорости реакции увеличиваются при сополимеризации ϵ -капролактона с 4-хлорфенизоцианатом от 0,25 до 0,43 $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при повышении температуры с 80 до 120 °С (табл. 2).

Таблица 2 – Константы скорости реакции сополимеризации ϵ -капролактон с моноизоцианатами при различных температурах

моноизоцианат	T, °С	$k \cdot 10^3, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
4-ХФИ	80	0,25
	100	0,39
	120	0,43

Энергия активации процесса E_a достигала значений 22,3 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Отрицательные значения энтропии активации ΔS ($-0,18 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) указывают на уменьшение в переходном состоянии числа степеней свободы реагирующей системы.

Литература

1. Мухаметзянова, Э.А. Сополимеры на основе ϵ -капролактона и изоцианатов / Э.А. Мухаметзянова, С.С. Галибеев, Р.В. Якимов, А.М. Кочнев // Высокомолекулярные соединения. – Серия Б. – 2005. – т. 47, № 9. – С. 1750 - 1754

Пленки комплексов на основе хитозана с контролируемым высвобождением йода

Реязнова Н.Р., Мударисова Р.Х.¹

магистрант, старший научный сотрудник

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа, Россия

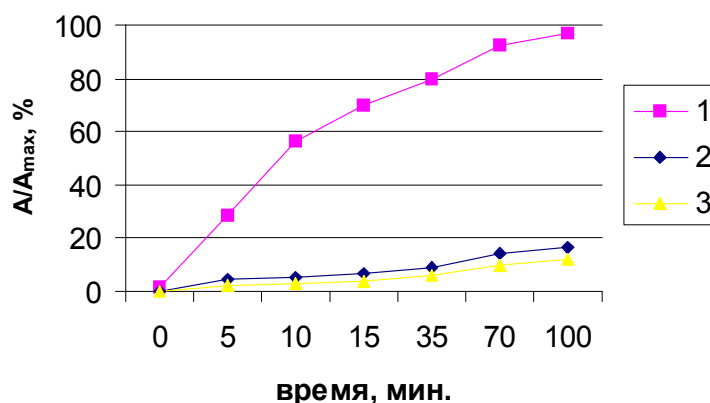
E-mail: puzin@anrb.ru

Природный полисахарид хитозан представляет большой интерес для медицинского применения благодаря своей низкой токсичности и биологической активности. Способность хитозана к пленкообразованию позволяет использовать его при получении пленочных покрытий для временной защиты и лечения ран и ожогов. При включении йода в полимерную матрицу усиливаются противовоспалительная и противомикробная активности хитозана, к тому же снижается токсичность лекарственного препарата и пролонгируется его действие. Поэтому исследование взаимодействия хитозана с йодом является актуальной задачей.

Целью данной работы стало изучение транспортных свойств пленок на основе хитозана с йодом, который обладает широким спектром антибактериальной активности и для которого была показана возможность образования устойчивого комплекса с данным полисахаридом.

В работе были изучены хитозановые пленки, сформированные из растворов 2% полимера в 2% уксусной кислоте. В эксперименте использовались пленки, предварительно обработанные 5% раствором ДСН (додецилсульфат натрия) в течение 15 минут для предотвращения их растворения в воде. Комплексы были сформированы несколькими способами. Первая пленка была помещена в пары йода, вторая – в 5% спиртовой раствор йода с йодидом калия, третья – в раствор йода ($c=10^{-3}$ М) в среде ацетатного буфера.

Электронный спектр поглощения системы $I_2 \cdot KI$ характеризуется наличием 2 максимумов при 290 и 360 нм. Кинетику выхода йода из пленочных образцов в дистиллированную воду изучали при $\lambda_1=290$ нм и $\lambda_2=360$ нм на спектрофотометре Specord M-40. Типичная зависимость выхода йода из хитозановой пленки представлена на рис.1. Как видно, наиболее интенсивно йод выделяется из пленки, обработанной спиртовым раствором йода (кривая 1). За 120 мин происходит практически полный выход лекарственного соединения. Из пленок, обработанных парами йода (кривая 2) и раствором йода в ацетатном буфере (кривая 3), наблюдается значительное замедление выхода лекарственного вещества примерно в 5-7 раз. Вероятно, это связано с изменением



надмолекулярной структуры макромолекул полисахаридной матрицы при изменении способа обработки биополимера. Таким образом, варьирование условий приготовления пленок, а также условий их модифицирования, дает возможность формировать полимерные пленочные покрытия с регулируруемыми транспортными свойствами.

¹ Авторы выражают признательность профессору, д.х.н. Колесову С.В. за помощь в подготовке тезисов.

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ В ЛЕДЯНОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ
Сагитова Д.Р.², Мифтахова Р.М.¹, Воробьева А.И.^{2}*

Студент 5-го курса; аспирант; к.х.н.

¹*Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*

²*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия*

E-mail: vorobjeva@anrb.ru

Расширение областей применения синтетических полифункциональных, и особенно водорастворимых, полимеров в различных отраслях науки и техники стимулирует все больший интерес к проблемам синтеза этого класса полимеров. Ряд полифункциональных полимеров, обладающих ценными в практическом отношении свойствами, получен сополимеризацией диаллилдиметиламмоний хлорида (АМАХ) с мономерами, содержащими различные функциональные группы [1-3]. Значительный интерес, на наш взгляд, могут представлять сополимеры АМАХ с винилацетатом (ВА). Известно, что сополимеры на основе ВА обладают высокой эластичностью, адгезией к различным материалам, хорошей светостойкостью. Сополимеры АМАХ с ВА могут представлять интерес в производстве клеев, в биотехнологии и т.д.

Исследование сополимеризации АМАХ с ВА проводили в присутствии инициаторов радикального типа в среде ледяной уксусной кислоты на начальных степенях превращения. Сополимеризация протекает с образованием сополимеров со статистическим распределением мономерных звеньев в макроцепи. Значения эффективных констант сополимеризации $r_1=0.57\pm 0.02$ и $r_2=0.18\pm 0.02$, свидетельствуют о том, что более активным сомономером является АМАХ.

В результате образования водородной связи ВА \cdots УК следовало ожидать снижение активности ВА, однако, как показали исследования, относительная активность ВА возрастает. Для выяснения причины повышения активности ВА в данной системе были сняты спектры ЯМР ^{13}C ВА и смеси ВА \cdots УК. Было обнаружено смещение сигналов углеродных атомов в α и γ -положениях на 1.0 м.д. в молекуле ВА в сторону слабого поля. Из этого следует, что под действием сильного протонодонора – уксусной кислоты происходит смещение электронной плотности в молекуле ВА в направлении протонированного атома кислорода, т.е. происходит перестройка электронной структуры молекулы ВА, в результате чего двойная связь в молекуле ВА становится более активной.

В результате кинетических исследований определены порядки реакции по инициатору и мономеру, а также значения общей энергии активации сополимеризации. Методом ЯМР ^{13}C установлено, что АМАХ вступает в реакцию сополимеризации с ВА с участием обеих двойных связей через внутримолекулярную циклизацию с формированием пирролидиниевых циклов в макроцепи.

Таким образом, на относительные активности сомономеров значительное влияние оказывает среда. Меняя природу растворителя можно значительно повысить относительную активность менее активного сомономера ВА и получать сополимеры высокой композиционной однородности.

Литература:

1. Топчиев Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Гудкова Л.А., Кабанов В.А., Карапугадзе Т.М., Кирш Ю.Э., Галаев И.Ю. А.с. 1587056 // Б.И. № 31, 113 (1990).
2. Леплянин Г.В., Воробьева А.И., Толстикова Г.А., Зайнчковский В.И., Сороковой В.С., Черемисинов Г.А., Шахов А.Г. Пат. 2095056 Россия (1997).
3. Кунакова Р.В., Воробьева А.И., Абрамов В.Ф. Пат. 2145978 Россия (2000).

* Авторы выражают благодарность академику РАН, д.х.н., проф. Монакову Ю.Б. и д.х.н., проф. Колесову С.В. за помощь в подготовке тезисов.

Образование регулярного микрорельефа при деформировании пленок ПЭТФ, подвергнутых обработке плазмой

Садакбаева Ж.К., Панчук Д.А.

Студент, аспирант,

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: panchukdaria@rambler.ru

Деформация полимерных пленок с тонкими твердыми покрытиями сопровождается фрагментацией и самопроизвольным возникновением на их поверхности регулярного периодического микрорельефа. Это явление имеет общий характер и, независимо от масштабов, наблюдается во всех системах, построенных по принципу “твердое покрытие на податливом основании” (ТППО).

Одним из наиболее широко используемых методов модификации поверхности полимеров является их обработка холодной плазмой. Было показано, что в условиях такой обработки на поверхности полимера возникает некий поверхностный слой с измененным химическим составом, что влечет за собой изменение контактных свойств полимера – смачивания, адгезионных свойств, способности к склеиванию и т.п.

В то же время, деформационно-прочностные свойства, возникающих в результате такой обработки модифицированных нанослоев полимера, остаются до настоящего времени неизвестными.

В данной работе сделана попытка создания подходов к оценке деформационно-прочностных свойств модифицированных поверхностных слоев, возникающих при обработке полимеров холодной плазмой.

В качестве объекта исследования были выбраны промышленные полимерные пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ), которые обрабатывали низкотемпературной плазмой, создаваемой с помощью электрического разряда на установке “Eiko IB-3”. Было установлено, что деформация полимера после указанной обработки приводит к фрагментации и возникновению регулярного микрорельефа на поверхности пленок. Данный результат свидетельствует о том, что при обработке полимера холодной плазмой возникает система типа ТППО. Т.е., в результате плазменной обработки создается ситуация аналогичная той, которая наблюдается при нанесении на поверхность полимеров тонких слоев жестких покрытий методом ионно-плазменного и (или) термического напыления.

Высказано предположение, что обнаруженное явление связано с образованием на поверхности полимерной пленки тонкого слоя сшитого, полимера, имеющего существенно более высокие механические показатели, чем материал полимера-подложки.

Полученный результат, во-первых, впервые открывает подходы к оценке таких важнейших параметров, как деформационно-прочностные свойства и толщина модифицированного слоя образовавшегося на поверхности полимеров в зависимости от режимов их обработки холодной плазмой. Во-вторых, обнаруженное явление имеет несомненный прикладной аспект. Открытие возможности придания полимерным пленкам регулярного микрорельефа с использованием их обработки холодной плазмой открывает перспективы создания нового метода получения полимерных пленок с ценными оптическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Ведущей научной школы (№ гранта 4897.2006.3).

Новая иницирующая система на основе ферроценилсодержащего полуклатрохелата Fe(II) для радикальной полимеризации метилметакрилата⁵⁰

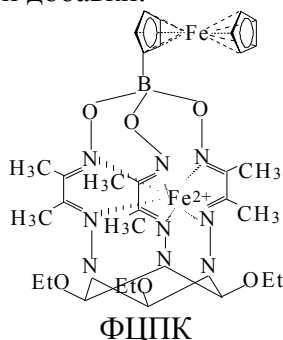
Садыкова Г.Р., Исламова Р.М.⁵¹

Аспирант, кандидат химических наук

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия

E-mail: puzin@anrb.ru

В работе исследована радикальная полимеризация метилметакрилата (ММА), инициированная пероксидом бензоила (ПБ) или азодиизобутиронитрилом (АИБН) в присутствии новой модифицирующей добавки:



Показано, что полимеризация ММА до глубоких степеней превращения в присутствии иницирующей системы ФЦПК – ПБ протекает с более высокой скоростью, чем в случае использования только ПБ. При содержании добавки $0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и выше наблюдается вырождение нежелательного эффекта автоускорения (рис.). Использование ФЦПК позволяет снижать расход инициатора в два раза. Полиметилметакрилат, полученный в присутствии исследованного полуклатрохелата, отличается более низкой молекулярной массой по сравнению с образцами на основе только пероксида. Содержание синдио-триад возрастает в полимерной цепи на 6%. Использование полуклатрохелата в сочетании с АИБН практически не влияет ни на кинетические параметры процесса ни на свойства получаемого полимера.

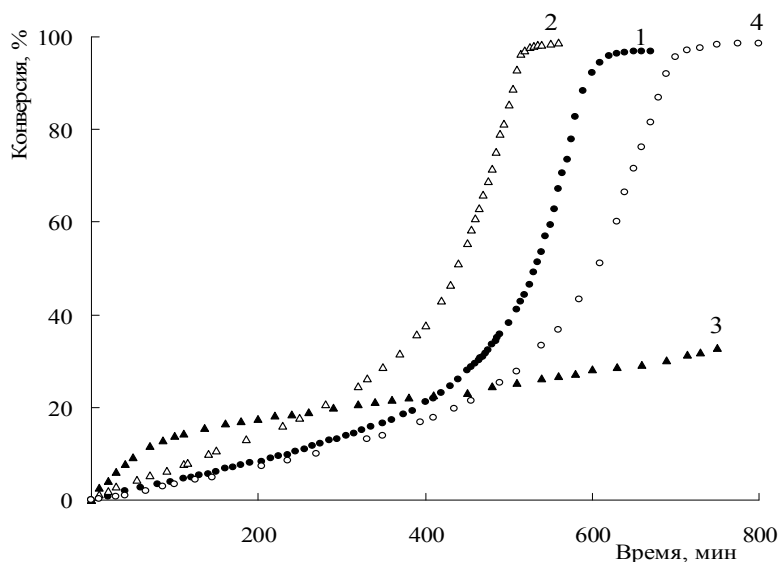


Рис. Зависимость конверсии от времени полимеризации ММА в присутствии ФЦПК и ПБ. [ПБ] = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1-3) и $0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4). [ФЦПК] = $0.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2, 4) и $0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3). Температура процесса: 60°C.

⁵⁰ Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 07-03-00281-а и НШ-2186.2008.3.

⁵¹ Авторы выражают благодарность академику Ю.Б. Монакову и д.х.н., проф. Я.З. Волошину за помощь в подготовке тезисов.

Размерные характеристики наночастиц золота в растворах хитозана⁵²

Саломатина Е.В., Мочалова А.Е., Кузьмичева Т.А.

Студент, старший научный сотрудник, ассистент

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
химический факультет, Нижний Новгород, Россия*

E-mail: mochalova_ae@mail.ru

Научный интерес к получению и изучению свойств нанодисперсий металлов в полимерных матрицах обусловлен появлением комплекса уникальных свойств (каталитических, электрических, оптических, магнитных) при переходе от ионной формы металлов в растворах высокомолекулярных соединений к наноразмерным частицам различной формы. Среди физических методов получения наночастиц металлов широко применяется УФ- и термоиндуцированное восстановление их солей или кислот, допированных непосредственно в матрицу или в раствор полимера. Перспективным при создании нанодисперсий благородных металлов для препаратов медицинского назначения: от биологически активных добавок – иммуномодуляторов и антиоксидантов, до транспортных форм антираковых систем и систем для фотоники является хитозан (ХТЗ)- поли [β -(1 \rightarrow 4)-2-амино-2-дезоксид-глюкана]. Строение элементарного звена хитозана, содержащего амино- и гидроксогруппы обеспечивает его полифункциональность: восстановителя прекурсоров, стабилизатора образующихся наночастиц и регулятора их размера и формы. Последние должны существенно зависеть от ионной силы раствора (природы кислоты в составе растворителя) и конформационного состояния макромолекул полисахарида, которое может изменяться от клубка различной плотности до спирали.

Целью работы явилось исследование влияния природы растворителя и конформации макромолекул хитозана на размеры и агрегативную устойчивость нанодисперсий золота.

В работе использовали хитозан с молекулярной массой 1.5×10^5 и степенью деацетилирования 0.8. Образование нанодисперсий золота при УФ-индуцированном восстановлении золотохлористоводородной кислоты в уксуснокислых (4-6 %) или солянокислых (0.37-0.75%) растворах хитозана контролировали спектрофотометрическим методом. О восстановлении HAuCl_4 судили по изменению интенсивности полосы поглощения при $\lambda=306$ нм (AuCl_4^-). О формировании наночастиц свидетельствовало возникновение и нарастание интенсивности поглощения в видимой области спектра, соответствующего плазменному резонансу наночастиц золота, положение максимума которого зависит от размера частиц. Показано, что в солянокислых растворах хитозана формируются частицы со средним размером ~ 110 нм, в уксуснокислых ~ 25 нм, при прочих равных условиях. Было исследовано влияние конформации макромолекул хитозана – клубок или спираль, на размер формирующихся наночастиц золота. Кривые малоуглового рассеяния, полученные методом малоугловой рентгенографии, образцов нанодисперсий Au в растворах хитозана показывают, что переход от статистического клубка к спирали позволяет формировать систему наночастиц золота с более узким распределением по размерам максимум которого сдвигается в сторону меньших размеров. Фактор формы (f) образующихся наночастиц составил 0.78, а для спирали – 0.57. Уменьшение f до 0.57, по-видимому, обусловлено ограничением со стороны «стенок» спирали макромолекул хитозана роста сферических наночастиц золота. Разработанные нанодисперсии сохраняют агрегативную устойчивость в течение 160 дней.

⁵² Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 08-02-97031-р_поволжье_a и Министерства образования и науки Российской Федерации по программе «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)» (регистрационный номер проекта 2.1.2/1056).

Смешаннолигандное комплексообразование кальция и магния с гепарином и аминокислотой

Семёнов А. Н.⁵³

аспирант

Тверской государственной университет, химический факультет. Тверь, Россия

E-mail: s012681@mail.ru

Все большую актуальность в наше время приобретает создание новых эффективных противосвертывающих препаратов крови- антикоагулянтов, механизм действия которых основан на снижении равновесной концентрации иона Ca^{2+} (участника всех реакций коагуляции крови) за счет образования с ним устойчивых комплексов. За последние 60 лет гепарины, как эффективные и нетоксичные антикоагулянты, получили широкое распространение в медицинской практике. Известно, что ряд биологически активных веществ способен усиливать антикоагулянтный эффект гепарина [1, 2].

Глицин (аминокислота), как аргинин и пролин, входит в состав линейных гидролиновых пептидов – продуктов распада коллагена, характеризующихся сходством структур, биоактивностей и вызывающих значительное подавление некоторых реакций коагуляции крови и снижение агрегации тромбоцитов. В гепаринсвязывающей области коллагена возможно образование устойчивых комплексов гепарина с каждой из указанных аминокислот и их комбинациями [3].

Методами рН-метрического титрования и математического моделирования химических равновесий растворов $\text{Na}_4\text{hep} - \text{HGly} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ ($I=0.15\text{NaCl}$) исследовано комплексообразование гепарина с глицином, применяемым в медицине для нормализации процессов возбуждения и торможения в центральной нервной системе. Установлено, что гепарин может образовывать с глицином устойчивую комплексную форму состава $\text{H}_3\text{hepGly}_3^{4-}$ ($\lg\beta=36.45\pm 0.14$). Форма $\text{H}_3\text{hepGly}_3^{4-}$ доминирует в физиологическом интервале рН ($6.80\leq\text{pH}\leq 7.40$). Стехиометрия компонентов комплекса hep и Gly (1:3) подтверждена спектральными исследованиями (УФ-область) и согласуется с работами [4, 5]. Идентификация стехиометрии важна для определения соотношения исходных концентраций компонентов в растворе (1:3) с целью оптимизации методик синтеза.

Результаты моделирования равновесий по данным рН-метрии в пятикомпонентных системах состава $\text{MCl}_2 - \text{Na}_4\text{hep} - \text{HGly} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ (M: Ca^{2+} , Mg^{2+}), ($I=0.15\text{NaCl}$) показали, что ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют устойчивые протонированные смешаннолигандные комплексы с гепарином и глицином состава $\text{MH}_3\text{hepGly}_3^{2-}$. Константы образования смешаннолигандных комплексов на порядок превосходят константы образования однотипных форм кальция и магния с гепарином. В интервале рН стабильности плазмы крови содержание ионов кальция снижается в зависимости от соотношений исходных концентраций компонентов Na_4hep , HGly и CaCl_2 .

Литература

1. Кудряшов Б.А. и др. // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 1992. Т. 114. № 12. С. 609–611.
2. Ляпина Л.А., Пасторова В.Е., Николаева Л.С. // Изв. РАН, Сер. биол. 2005. №2. С.221-225.
3. Samonina G., Ashmarin I., Lyapina L. // Pathophysiology. 2002. V. 8. P. 229-234.
4. Fromm J.R. et al. // Archives of Biochemistry and Biophysics. 1997. V. 343. №1. P.92-100.
5. Wiseman T., Williston S. et al. // Analytical Biochemistry. 1989. V. 179. P.131-137.

⁵³ Работа выполнена под руководством с.н.с., к.х.н. Николаевой Л.С. МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Синтез макропористых полимерных материалов монолитного типа с использованием полимерных микросфер в качестве порообразующих агентов*

Сергеева Ю.Н.

Студент химического факультета Санкт-Петербургского Государственного
Университета, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yulia-chem@mail.ru

Макропористые среды монолитного типа широко используются как стационарные фазы практически во всех видах высокоэффективной хроматографии, твердофазном органическом синтезе, а также для создания биораспознающих систем, а именно биологических микрочипов и ферментных реакторов [1]. Повышенный интерес к данным носителям обусловлен их высокой эффективностью, механической и химической стабильностью, а также простотой синтеза. В отличие от полимеров, требующих для реализации пористости помещения в термодинамически совместимый растворитель, данные материалы характеризуются неизменной поровой структурой, которая формируется в процессе синтеза и сохраняется в сухом состоянии.

Традиционно для достижения желаемых характеристик полимерной матрицы, полимеризационная смесь должна включать в себя основной мономер, сшивающий агент, инициатор и порогены, которые являются термодинамически несовместимыми с образующимся сополимером, и могут быть как низкомолекулярными растворителями, так и растворами полимеров [2]. Наибольший интерес представляет собой возможность получения материалов с контролируемыми размерами пор.

В данной работе предложен и разработан принципиально новый подход к получению макропористых полимерных материалов монолитного типа, основанный на использовании в качестве порообразователей монодисперсных полимерных микросфер, которые представляют собой полистирольные частицы строго сферической формы. Синтез макропористых материалов осуществляли методом фотоиницируемой свободно-радикальной полимеризации с использованием мономеров 2,3-эпоксипропилметакрилата и глицеролдиметакрилата, и 2-гидрокси-2,2-диметилацетофенона (дарокур-1173) в качестве инициатора. Для создания порообразующей системы использовали микросферы с размером 1, 2.6 и 4.4 мкм, несущие на поверхности карбоксильные группы, и низкомолекулярные спирты – этанол, 1,4-бутандиол, циклогексанол и додеканол.

Состав полученного сополимера был подтвержден методами твердофазной инфракрасной спектроскопии и твердофазного ядерного магнитного резонанса. Количественное представление о среднем размере пор и распределении пор по размерам было получено методом интрузионной ртутной порометрии. Морфология полученных образцов исследовалась методом электронной сканирующей микроскопии. Показано, что в случае применения полимерных микросфер в качестве порогенов их поверхность должна быть совместимой как с выбранными мономерами, так и с образующимся сополимером.

Литература

- [1] Tennikova T. B., Deyl Z., Svec F. (Eds.) (2003) *Monolithic Materials: Preparation, Properties and Applications*. Elsevier, Amsterdam.
[2] Vлах E. G., Tennikova T. B. (2007) Preparation of methacrylate monoliths. // *Journal of Separation Science*. V. 30 (17). P. 2801-2813.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 08-08-00876-а) и Государственного Фонда Поддержки Ведущих Научных школ (грант № 4391.2008.3).

** Автор выражает благодарность Евсеевой Т.Г., Меньшиковой А.Ю., Влах Е.Г. и Тенниковой Т.Б. за помощь в проведении экспериментальной работы и обсуждении полученных результатов.

Синтез и изучение термических свойств четырёх компонентных сополимеров для использования в процессах микрокапсулирования

Сердюк В.А., Шевчук О.М., Токарев В.С.

аспирант к.х.н., с.н.с. д.х.н., проф.

Национальный университет “Львовская политехника”, Львов, Украина

E-mail: serdjuklvov@gmail.com

Для успешного применения полимеров в процессах микрокапсулирования они должны обладать определенными физико-механическими свойствами, растворимостью, температурой размягчения, а также термической стабильностью, которые являются ключевыми как для процессов формирования микрокапсул, так и использования капсулированных продуктов.

Эффективным способом получения полимеров с желаемыми свойствами является радикальная сополимеризация. Правильный подбор природы и соотношения исходных сомономеров позволяет синтезировать полимерный материал с необходимыми эксплуатационными характеристиками.

Целью данной работы было изучение влияния соотношения мономеров на термическую стойкость продуктов сополимеризации.

Синтез сополимеров проводили радикальной сополимеризацией смеси следующих мономеров: акрилонитрила (АН), бутилметакрилата (БМА), стирола (СТ) и малеинового ангидрида (МА), при различных начальных соотношениях. Полимеризацию проводили в растворе этилацетата (ЭА), с использованием α, α' -азоизобутиронитрила (АИБН) в качестве инициатора, при температуре 60°C. Общую конверсию определяли гравиметрическим методом. Полученные сополимеры анализировались на содержания азота, углерода, водорода. Качественный анализ наличия функциональных групп соответствующих мономеров проводили с помощью ИК-спектроскопии. Для сополимеров определяли характеристическую вязкость в ацетоне, температуру размягчения.

Термическую стойкость сополимеров изучали путём проведения комплексного термогравиметрического и дифференциально-термического анализа проб на дериватографе Q-1500 системы “Паулик-Паулик Ердей” в динамическом режиме. На основе полученных данных термического анализа можно сделать следующие выводы: деструкция сополимеров с различным соотношением мономерных звеньев происходит по идентичному механизму, но более высокой термостойкостью владеет сополимер, содержащий большее количество стирола и, соответственно, меньшее количество бутилметакрилата в исходной мономерной смеси. Согласно данным термогравиметрического анализа термоокислительная деструкция образцов проходит в две стадии: I^{ая} в интервале 270±10 – 420±5 °С, II^{ая} соответственно 420±5 – 665±15 °С, – и обе сопровождаются экзотермическими эффектами. Температурный интервал потери основной массы пробы более термостабильного сополимера смещён в область более высоких температур. Интересно отметить, что сополимер имеющий высшую термостабильность отличается и более высокой температурой размягчения, как показывают результаты их термомеханического анализа.

Таким образом, изменяя начальное соотношение мономеров в реакционной смеси можно целенаправленно синтезировать сополимеры с заданными термостойкостью и термостабильностью. Это в свою очередь облегчает задачу последующего подбора условий для использования сополимеров в процессе создания микрокапсул.

Ассоциация уретановых и мочевиновых фрагментов в новых сетчатых гибридных органо-неорганических полимерах

Серов В.Г., Литвяков В.И.

*Младший научный сотрудник, ведущий инженер
Институт химии высокомолекулярных соединений, Киев, Украина*

E-mail: vsevolods@ukr.net

Исследование и синтез гибридных органо-неорганических полимеров (ГОНП) направлен на создание материалов с повышенными характеристиками. Поскольку такие полимеры сочетают фрагменты разной природы, со специфическими свойствами присущими им. Проводятся исследования по созданию, на базе таких полимеров, материалов для различного применения: полимерные электролиты, оптические материалы и т.д. Использование химии изоцианатной группы позволяет легко вводить ценные функциональные фрагменты в прекурсоры ГОНП, что возможно использовать для расширения спектра возможностей новых материалов. Сами же ГОНП как правило получают из алкоксисилановых прекурсоров с помощью золь-гель синтеза.

Выбор изоцианатов в качестве реагентов предопределяет формирование в составе продуктов мочевиновых и уретановых фрагментов, которые, по мимо прочего, характеризуются формированием обширной сетки водородных связей. ИК-спектроскопия таких полимеров позволяет характеризовать некоторые структурные особенности образцов. Анализ ИК-спектров зачастую усложнен комплексным характером наблюдаемых полос поглощения что вынуждает использовать разложение кривых на гауссовы пики характеристических полос поглощения. На рисунке 1 представлен пример анализа спектра ГОНП в области поглощения “Амид 1” (мольное соотношение компонентов ГОНП гексаметилендиизоцианат:политетраметиленгликоль (ММ1000): 4,4’(5’)-диаминодibenзо18краунб:3-аминопропилтриэтоксисилан=4:2:1:2).

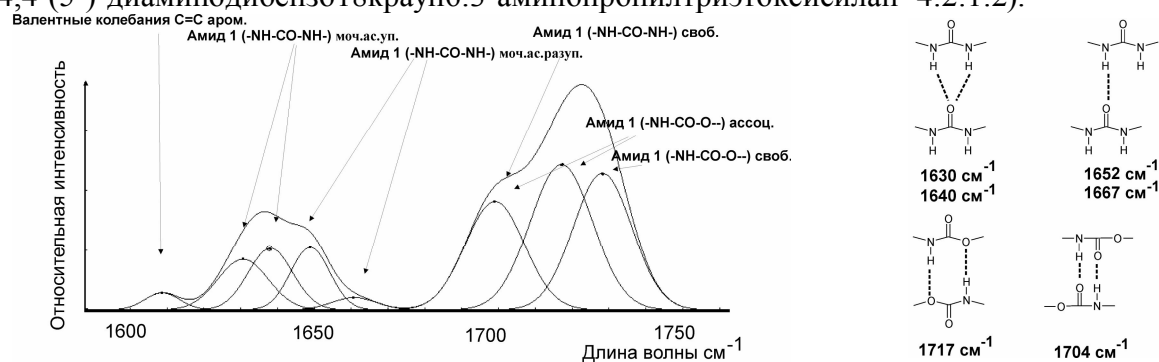
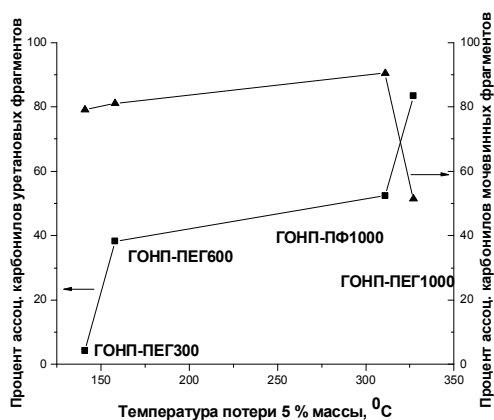


Рис.1 Ик-спектр ГОНП в области 1600-1780 см⁻¹

Возможная структура ассоциатов



Исследование термоокислительной деструкции ГОНП, синтезированных с использованием различных диолов (ПФ-1000, ПЕГ-1000(600,300)) показало связь между участием уретановых и мочевиновых фрагментов в образовании самоассоциатов и температурами начала термоокислительной деструкции полимеров. Особенно сильное влияние отмечено для роста самоассоциатов уретановых групп.

Сверхразветвленные макроинимеры, полученные трехмерной радикальной полимеризацией в присутствии кислорода⁵⁴

Силантьев М.А., Курочкин С.А.

Аспирант; научный сотрудник, к. х. н.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: silantievmi@mail.ru

Синтез сверхразветвленных полимеров (СРП) трехмерной радикальной полимеризацией (ТРП) имеет ряд достоинств: возможность проведения процесса в одну стадию, высокая скорость, управляемость процесса и т.д. Однако, чтобы избежать образования сетчатого полимера на ранних стадиях процесса, необходимо уменьшать длину первичной полимерной цепи. В данной работе была изучена возможность синтеза СРП на основе широко доступных мономеров — стирол (СТ) и дивинилбензол (ДВБ), в котором уменьшение длины первичной полимерной цепи, способствующее повышению величины критической конверсии гелеобразования, достигалось использованием ингибирующего действия кислорода [1].

Полимеризацию в растворе о-ксилола проводили в трехгорлой колбе, помещенной в масляную баню (95°C) и оснащенной обратным холодильником, механическим перемешивающим устройством (750 об/мин), при постоянной подаче кислорода. В работе варьировалось соотношение дивинильного мономера к моновинильному в пределах 0 ÷ 180 моль ДВБ на 100 моль стирола.

Гравиметрическим методом были определены кинетические параметры ТРП в присутствии кислорода. Поскольку наиболее разветвленный полимер получается вблизи гель-точки, были подобраны соотношения мономеров, при которых нерастворимый гель образуется при высокой конверсии. Проведен синтез СРП в оптимальных условиях.

Установлено, что полимеры, полученные в присутствии ДВБ, имеют более широкое молекулярно-массовое распределение и мультимодальный характер хроматографических кривых, что указывает на наличие в их составе молекул, состоящих из различного количества первичных полимерных цепей, то есть сверхразветвленных макромолекул. Кроме того, с увеличением доли ДВБ характеристическая вязкость полимеров уменьшается, а константа Хаггинса увеличивается, что так же свидетельствует о разветвленной структуре полученных полимеров. Содержание пероксидных групп в среднем составляет 4×10^{-4} моль/г, подвешенных двойных связей 7×10^{-5} моль/г. Таким образом, полученные полимеры являются макроинимерами, поскольку содержат группы, способные инициировать радикальные процессы (пероксидные) и участвовать в реакциях сополимеризации (винильные группы).

Синтезированные сверхразветвленные макроинимеры были исследованы в качестве добавки при получении густосетчатых полимеров на основе диметакрилата триэтиленгликоля. Кинетические исследования показали, что при добавлении 1% мас. сверхразветвленного макроинимера максимальная приведенная скорость полимеризации возрастает в ~ 5 раз. При этом значительное увеличение скорости полимеризации не оказало влияния на физико- и термомеханические свойства сетчатого полимера.

Таким образом, изучение процесса ТРП в присутствии кислорода позволило подобрать оптимальные условия и синтезировать сверхразветвленные макроинимеры. Сверхразветвленный макроинимер апробирован в качестве добавки при получении густосетчатого полимера. Показано, что добавка макроинимера приводит к существенному увеличению скорости полимеризации без ухудшения физико- и термомеханических свойств сетчатого полимера.

1. Курочкин С.А., Грачев В.П., Королев Г.В.// Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. №9. С. 1589-1612.

⁵⁴Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-32543-а)

Синтез макропористых полимерных материалов монолитного типа с использованием макромолекулярных порогенов*

Синицына Е.С., Влах Е.Г.

*Аспирант Учреждения Российской Академии наук
Института Высокмолекулярных Соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: kat_sinitsyna@mail.ru*

В начале 90-х годов прошлого века были разработаны принципиально новые полимерные сорбенты, представляющие собой твердые макропористые полимеры, получаемые в виде монолитов различного дизайна [1]. В настоящее время существуют и практически используются монолитные матрицы на основе широкого ряда синтетических макропористых полимеров, таких как полистирол, полиакрилаты, полиметакрилаты и полиамиды [2]. Данные материалы характеризуются неизменной поровой структурой, которая формируется и регулируется непосредственно на стадии синтеза и сохраняется в сухом состоянии.

Традиционно синтез макропористых полимерных материалов монолитного типа проводят методом свободно-радикальной полимеризации в блоке в присутствии порообразующих агентов (порогенов), которые представляют собой термодинамически несовместимые растворители. В рамках данного исследования было показано, что в качестве порообразующих агентов могут применяться растворы полимеров с различными молекулярными массами. В качестве функциональных мономеров использовали глицидилметакрилат (ГМА), 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА), 2-цианоэтилметакрилат (ЦЭМА), а в качестве сшивающего агента глициролдиметакрилат (ГДМА). Сополимеры получали методом свободно-радикальной фотоинициируемой полимеризации. Выбор фотохимического инициатора осуществлялся на примере синтеза сополимера ГМА-ГДМА. Из числа протестированных инициаторов (бензофенон, 2-гидрокси-2-метилпропиофенон, метиловый эфир бензоина), 2-гидрокси-2-метилпропиофенон был выбран для дальнейшей работы. Оптимальная концентрация инициатора составила 1 масс%. Показано, что время полимеризации, обеспечивающее максимальный вход сополимера, составляло 20-30 минут в зависимости от выбранной системы порогенов. В качестве высокомолекулярных порогенов были использованы растворы полистирола и полидиметилсилоксана. Синтезированные сополимеры исследовались методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, интрузионной ртутной порометрии и электронной микроскопии. Согласно данным интрузионной ртутной порометрии средний размер пор полученных материалов лежал в пределах 120 – 3000 нм, а удельная площадь поверхности в пределах 4 – 57 м²/г. Практически все материалы, полученные с использованием полимерных порогенов, характеризовались узким распределением пор по размерам. Установлена зависимость размера пор от концентрации раствора полимера и молекулярной массы полимера.

Полученные материалы были апробированы в качестве платформ для создания планарных биологических микрочипов.

Литература

- [1] Tennikova T. B., F. Svec. (1993) High-Performance Membrane Chromatography: Highly Efficient Separation Method for Proteins in Ion-Exchange, Hydrophobic Interaction and Reversed-Phase Modes. // *Journal of Chromatography*. V. 646, P. 279-288.
- [2] Tennikova T. B., Deyl Z., Svec F. (Eds.) (2003) *Monolithic Materials: Preparation, Properties and Applications*. Elsevier, Amsterdam.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 08-08-00876-а) и Государственного Фонда Поддержки Ведущих Научных школ (грант № 4391.2008.3).

** Автор выражает благодарность научному руководителю, д.х.н. Тенниковой Т.Б. за помощь в выполнении экспериментальной работы и за обсуждение результатов

Динамические термоэластопласты на основе синтетического пропиленоксидного каучука и полипропилена

Скрыбыкин Г.Ф

Студент

Якутский Государственный университет им. М.К Амосова, биолого-географический

факультет, г.Якутск

E-mail: skrybyk@mail.ru

В последние годы интенсивно развивается производство и применение динамических термоэластопластов (ДТЭП), обладающих при эксплуатации свойствами вулканизированных каучуков, но способных производиться по более прогрессивной и безотходной технологии переработки термопластов. Преимущество ДТЭП в том, что технологический цикл переработки их в изделия не требует стадии вулканизации, что приводит к снижению затрат на производство.

В настоящее время в резиновой промышленности разрабатываются и применяются резинотехнические изделия (РТИ), которые способны надежно работать только в условиях умеренного климата, когда нижняя предельная температура эксплуатации изделий составляет не более -40°C , в то время как в условиях Крайнего Севера температура зимой находится в диапазоне $-20 - -55^{\circ}\text{C}$. Эксплуатация РТИ в таких условиях приводит к поломкам деталей машин и приносит значительный экономический ущерб. Для эксплуатации в условиях резко континентального климата, характерного для Крайнего Севера, необходимо подобрать материал с высокой морозостойкостью. В данное время наиболее морозостойким и доступным каучуком считается пропиленоксидный каучук (СКПО), представляющий собой сополимер пропиленоксида и аллилглицидилового эфира. Его температура стеклования равна -74°C . Разработка на его основе ДТЭП представляет значительный интерес вследствие уникальной морозостойкости и перспективности применения в условиях Крайнего Севера.

Целью работы является разработка технологии получения динамических термоэластопластов на основе СКПО и полипропилена (ПП).

Резиновые смеси готовили в пластикордере «Brabender PL-2200», основные технические характеристики получали согласно стандартным методикам: физико-механические испытания (ГОСТ 270-84, разрывная машина UTS-2 (Германия)), маслостойкость (ГОСТ 9.030-74, среда -нефтьТалаканского месторождения, $70^{\circ}\text{C} * 3\text{сут}$), остаточная деформация сжатия (ГОСТ 9.029-74, степень сжатия 20%, $100^{\circ}\text{C} * 3\text{сут}$), износостойкость (ГОСТ 23509-79, машина трения AP-40, усилие прижатия 5Н, путь трения 40м). Структуру полученных образцов изучали при помощи оптического микроскопа Olimpus Bh2.

В ходе выполнения работы изменяли технологию получения: варьировали рецептуру композиций, технологические параметры (температура и продолжительность смешения ингредиентов, количество оборотов шнека экструдера).

Полученные композиции обладают свойствами, соответствующим требованиям, предъявляемым к резинотехническим изделиям (относительное удлинение составляет 105%). Повторная переработка термоэластопласта привела к незначительному снижению физико-механических показателей, т.е. полученные композиции можно многократно перерабатывать. При получении ДТЭП была использована синтезированная механохимическим способом добавка на основе природных цеолитов и пластификатора, содержащая до 8% наноразмерных частиц. Введение специальной добавки способствовало улучшению основных показателей.

Полученные композиты рекомендуется использовать для производства деталей уплотнительного назначения, предназначенных для комплектации карьерной техники, автотранспорта, эксплуатирующихся в условиях Крайнего Севера. Интересная область применения подобных материалов – морозо- и озоностойкие уплотнения для стеклопакетов. В дальнейшем предполагается провести длительные исследования климатической устойчивости разработанных материалов в условиях натурной экспозиции.

Сополиметакрилаты, сополиметакриламиды, ароматические полиимиды и полихиназоланы с нелинейными оптическими свойствами⁵⁵

Смирнов Н.Н.⁵⁶

Младший научный сотрудник

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: rambow@inbox.ru

Для получения полимерных материалов с нелинейными оптическими свойствами были синтезированы сополиметакрилаты и сополиметакриламиды с характеристической вязкостью 0,12 – 2,2 дл/г на основе амилметакрилата и эфиров метакриловой кислоты и метакриламидов, содержащих хромофорный фрагмент, а также получены новые теплостойкие гидроксилсодержащие полиимиды и полихиназоланы.

Полиимиды были получены с характеристической вязкостью 0,7 – 1,2 дл/г на основе диангидридов 1,3-бис(3,4-дикарбоксифеноксид)бензола, 3,3',4,4'-дифенилоксида, 3,3',4,4'-дифенилгексафторизопротопилендана тетракарбоновой кислоты и 4,4'-(4,4'-изопротопилендифеноксид)бис(фталевого ангидрида), и диаминов: бис(2-аминогидроксифенил)метана, 2,4-диамнофенола, 4,4'-диамино-4''-гидрокситрифенилметана.

На основе дибензоксазол 6,6-метилен-бис[2-(3-гидроксифенил)-1,3-бензоксазин-4-она] и диаминов 4,4'-диаминофеноксид(1,3-бензола) и 4,4'-диаминотрифениламина были получены полихиназоланы. Все синтезированные полиимиды и полихиназоланы содержали функциональные гидроксильные группы, по которым в условиях реакции Мицунобу были введены группы азобензолсодержащих хромофоров в боковые цепи полимеров.

Степень замещения фенольных групп в полиимидах и полихиназолах составляла 40 – 50%. Исходные гидроксилсодержащие полиимиды и полихиназоланы обладают высокой температурой размягчения, но в результате ковалентного присоединения хромофоров (красителей) происходило характерное для сополимеров снижение температур размягчения на 30 – 70°C, что позволило найти условия поляризации пленок без протекания деструкции макромолекул.

Поляризацию пленочных образцов для создания в них нецентросимметричной ориентации хромофорных групп проводили в поле коронного разряда при напряжении 4 – 6,5 кВ при температуре 70 – 190°C в течение 60 – 100 минут. Нелинейные оптические свойства изучали методом генерации второй гармоники с использованием импульсного лазера YAG Nd³⁺ (фундаментальная длина волны 1064 нм).

Полимеры обладают высокой тепло- и термостойкостью, а измеренные величины коэффициентов генерации второй гармоники $d_{33} = 2-50$ пм/В свидетельствуют о перспективности синтезированных полимеров для использования в оптоэлектронных устройствах.

⁵⁵ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» (координатор – академик В.А. Тартаковский) по направлению «Полифункциональные материалы для молекулярной электроники». (руководитель направления – академик С.М. Алдошин).

⁵⁶ Автор выражает признательность д.х.н. Якиманскому А.В., к.х.н. Носовой Г.И. и к.х.н. Соловской Н.А. за помощь в подготовке тезисов.

«Живая» координационная сополимеризация в синтезе олефиновых блок-сополимеров

Смирнова О.В.¹, Мащенко В.И.¹, Гагиева С.Ч.², Галибеев С.С.¹

Младший научный сотрудник

¹ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим», Томск, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: sov@niost.ru

Интенсивные исследования в области синтеза новых блок-сополимеров обусловлено возможностью получения материалов с уникальными свойствами. Ярким примером промышленного использования таких материалов могут служить новые олефиновые блок-сополимеры Infuse™ фирмы Dow Chemical Co, получаемые на постметаллоценовых катализаторах. Такие блок-сополимеры легко перерабатываются в изделия и могут служить более технологичной и дешевой заменой многим традиционным эластомерным материалам.

Большой прикладной интерес в последнее время вызывают постметаллоценовые катализаторы на основе бис(феноксииминных) комплексов титана. Такие системы позволяют катализировать «живую» полимеризацию олефинов и получать полимеры с узким ММР, а также блок-сополимеры.

Цель данной работы заключалась в установлении кинетических закономерностей протекания реакций сополимеризации этилена с высшими альфа-олефинами в присутствии бис(феноксииминных) комплексов с получением новых олефиновых блок-сополимеров, а также в исследовании структуры и свойств полученных блок-сополимеров.

Изучена кинетика реакций сополимеризации этилена с 1-октенем на бис(феноксииминных) комплексах титана. Исследовано влияние природы сокатализатора на кинетику и механизм процесса сополимеризации. Проведена оценка влияния порядка ввода мономеров на структуру и свойства блок-сополимеров. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии и дифракции рентгеновских лучей изучены структура и свойства полученных блок-сополимеров.

Модификация микроструктуры ряда полигетероариленов при набухании в сверхкритическом CO₂

Соколова Е.А.¹, Сеницына О.В.²

¹Студентка, ²аспирантка

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет.

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
Москва, Россия

E-mail: sokol-msu@mail.ru

В последние годы большой интерес исследователей вызывает модифицирование стеклообразных аморфных полимерных материалов сверхкритическим диоксидом углерода (СК-CO₂) с целью направленного изменения их физико-химических свойств. Это имеет большое значение при импрегнации полимеров в СК-CO₂, в процессах направленного воздействия на их морфологию и др.

Обработка стеклообразных полимеров сверхкритическим диоксидом углерода позволяет создавать в них пористые структуры, эффективно увеличивать свободный объем и изменять поверхность полимерной пленки. На примере одного из полиэфиримидов (рис. 1) показано, что при умеренных температурах (40°C) наблюдается образование открытых субмикронных пор на поверхности образца (рис. 2 а, б, таблица 1), в то время как внутренний свободный объем не увеличивается, а даже несколько уменьшается, за счет удаления при набухании остаточного растворителя, из которого изготовлены пленки (0.2717 см³/г до набухания и 0.2590 см³/г после набухания в СК CO₂). Аналогичные результаты получены и для другого полиимида.

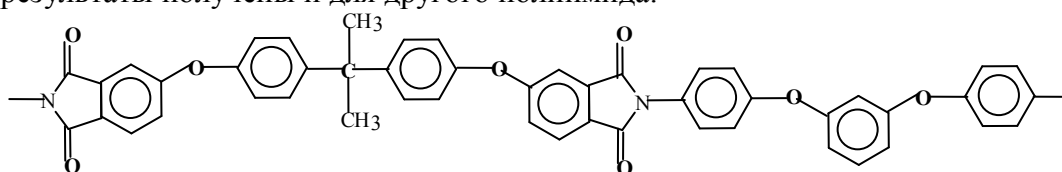


Рис. 1. Структура мономерного звена используемого в работе полиэфиримида.

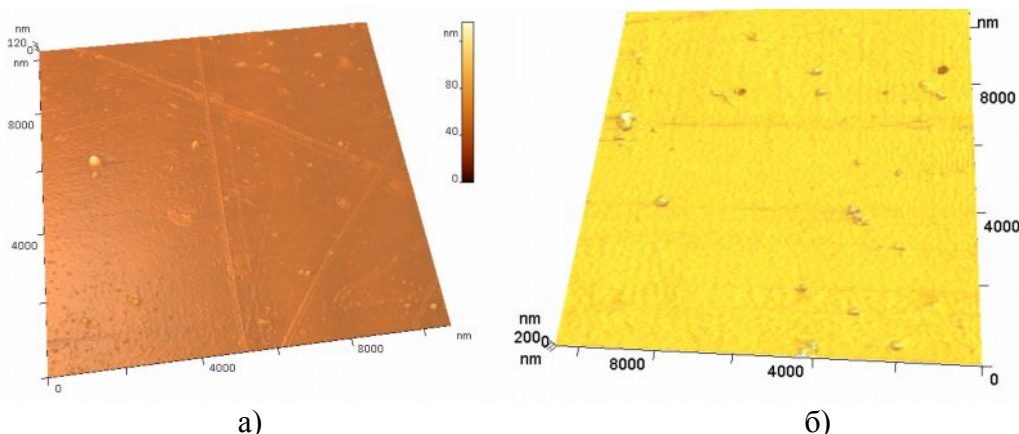


Рис. 2. Поверхность пленки полиэфиримида до (а) и после (б) обработки СК CO₂

Таблица 1. Глубина (h) и диаметр (d) пор до и после обработки СК CO₂

До набухания пленки		После набухания пленки	
h (ср.), нм	d (ср.), нм	h (ср.), нм	d (ср.), нм
49	172	45	285

Особенности структурной организации и морфологии полиротаксанов на основе циклодекстринов и полидиметилсилоксана

Соколова М.П.¹, Суханова Т.Е.¹, Бронников С.В.¹, Харабаджу В.²

Аспирант; зав. лаб., д.ф.-м.н.; вед. н.с., д.ф.-м.н.; зам. директора

¹*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

²*Institute of Macromolecular Chemistry "Petru Poni", Academia Romana, Iași, Romania*

E-mail: pmarip@mail.ru

В связи с возросшим в последние годы интересом к изучению супрамолекулярных ансамблей, формирующихся за счет нековалентной самоорганизации (самосборки), внимание исследователей привлекают макроциклические соединения – циклодекстрины (ЦД), среди которых наибольший практический интерес представляют три гомолога: альфа-ЦД (n=6), бета-ЦД (n=7) и гамма-ЦД (n=8), способные образовывать супрамолекулярные комплексы включения – полиротаксаны (ПРот) по типу «гость-хозяин». Интерес к подобным системам обусловлен возможностью создания на их основе супрамолекулярных устройств (молекулярных переключателей), термочувствительных гелей, систем направленной доставки лекарственных средств и генетического материала в клетки организма [1-3].

В работе проведено комплексное структурное и морфологическое исследование большой серии ПРот на основе β -ЦД и γ -ЦД с полидиметилсилоксаном, модифицированным эпокси-группами (ПДМСЭ). В качестве примера на рис. 1 приведены микрофотографии ПРот на основе ЦД и ПДМСЭ с различной молекулярной массой (ММ = 1250, 2100 и 3300). Методами рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии установлены различия в надмолекулярной структуре, морфологии и термических свойствах ПРот в зависимости от молекулярной массы компонентов, молярного соотношения ЦД/ПРот и наличия свободного ЦД в комплексах; определена закономерность изменения параметров статистического распределения размеров надмолекулярных образований в ПРот. Полученные результаты указывают пути создания ПРот на основе ЦД с заранее заданной морфологией.

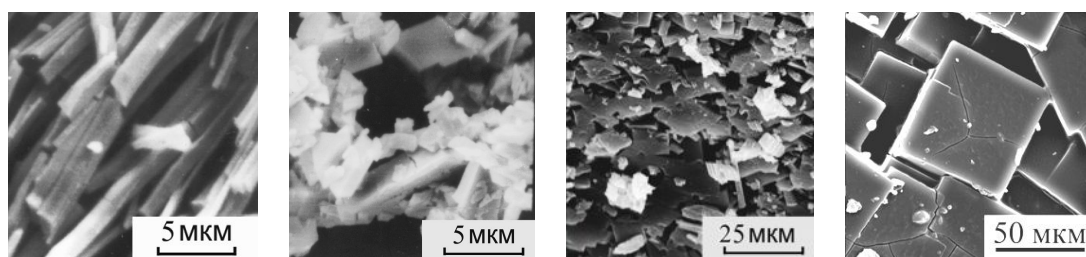


Рис. 1. Электронные микрофотографии β -ПРот -1250 (а), β -ПРот -3300 (б), γ -ПРот -1250 (с) и γ -ПРот -2100 (д).

Литература

1. Шилл Г. (1973) Катенаны, ротаксаны и узлы. М.: Мир, 112 с.
2. Суханова Т.Е., Бронников С.В., Григорьев А.И. и др., (2007) Синтез, структура и термические свойства полиротаксанов на основе β -циклодекстрина и полидиметилсилоксана // Журнал прикладной химии, т. 80, Вып.7, 1141-1146.
3. Суханова Т.Е., Соколова М.П., Бронников С.В. и др., (2008) Структура и термические свойства полиротаксанов на основе γ -циклодекстрина и модифицированного полидиметилсилоксана // Журнал прикладной химии, т. 81, Вып.12, 2034-2039.

⁵⁷ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-91681).

Тушение фотолюминесценции в растворах донорно-акцепторных смесей на основе сопряженных полимеров

Сосорев Андрей Юрьевич¹, Паращук Ольга Дмитриевна²

¹ студент, ² аспирантка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: ¹andrewasoo@yandex.ru, ²olga_par@rambler.ru

В настоящее время активно развивается область, связанная с изучением сопряженных полимеров. Особый интерес свойства сопряженных полимеров представляют для создания солнечных фотоэлементов на их основе. Эффективность преобразования энергии полимерными фотоэлементами зависит от эффективности диссоциации возбужденного состояния сопряженного полимера (экситона) на свободные носители заряда, о чем может свидетельствовать эффект тушения фотолюминесценции (ФЛ) сопряженного полимера.

Эффект тушения ФЛ заключается в уменьшении сигнала ФЛ образца при добавлении к нему определенных веществ – тушителей [58]. В результате возбужденное состояние молекулы полимера деактивируется безызлучательно с помощью ряда механизмов взаимодействия полимера и тушителя. Механизмы тушения ФЛ исследуют как в пленках сопряженных полимеров, так и в их растворах [**Ошибка! Закладка не определена.**, 60].

В растворах известно два основных типа тушения ФЛ, динамическое и статическое [58, 59]. В ряде смесей сопряженных полимеров с тушителями оказывается весьма эффективным еще один механизм тушения ФЛ, связанный с резонансным диполь-дипольным безызлучательным переносом энергии возбуждения от донора к акцептору [60], т.н. фёрстеровский механизм. Резонансный перенос энергии эффективно происходит только при условии значительного перекрытия спектра ФЛ донора и спектра поглощения тушителя.

В данной работе изучается тушение ФЛ в растворах донорно-акцепторных смесей сопряженного полимера МЕН-PPV с различными акцепторами: тринитрофлуореноном (TNF), производным фулерена PCBM и металлокомплексами фулеренов IrC₆₀ и OsC₆₀. В смесях МЕН-PPV/IrC₆₀, МЕН-PPV/OsC₆₀, МЕН-PPV/PCBM спектры поглощения акцепторов значительно перекрываются со спектром ФЛ МЕН-PPV, поэтому возможен резонансный перенос энергии с полимера на акцептор. В смеси МЕН-PPV/TNF перекрытие спектров донора и акцептора отсутствует. Однако, в этой смеси между полимером и акцептором в основном электронном состоянии образуется комплекс с переносом заряда (КПЗ) [61], спектр поглощения которого значительно перекрывается со спектром ФЛ полимера. Поэтому в смеси МЕН-PPV/TNF возможен резонансный перенос энергии с полимера на КПЗ.

В работе получены экспериментальные данные по тушению ФЛ полимера в указанных смесях. Экспериментальные данные проанализированы с помощью модели фёрстеровского переноса энергии, предложенной в [62,63], учитывающей также динамический и статический механизмы тушения. Для каждой смеси определены радиусы Фёрстера, характеризующие эффективность резонансного переноса энергии, и сопоставлены с рассчитанными из спектров ФЛ полимера и поглощения соответствующего акцептора энергии.

⁵⁸. Лакович Дж. (1986) Основы флуоресцентной спектроскопии // Пер. с англ. - М.: Мир, 1986

⁵⁹. Wang, Deli Wang, Daniel Moses, Alan J. Heeger, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 82 (2001)

⁶⁰. V. I. Arkhipov E. V. Emelianova H. Bässler, Physical Review B, 70 (2004).

⁶¹. Bakulin A.A., Elizarov S.G., Khodarev A.N., Martyanov D.S., Golovnin I.V., Paraschuk D.Y., Arnautov S.A., Nechvolodova E.M., Doklady Chemistry 398, 204-206 (2004)

⁶². O. D. Parashuk, S. A. Zapunidi, 3-d Russian-Finnish Meeting Photonics and Laser Symposium, PALS-2007, p.

⁶³. С. А. Запуниди, Д. Ю. Паращук, ЖЭТФ 134, 1257 (2008)

Влияние динамической вулканизации на деформационное поведение систем полипропилен – этилен-пропилен-диеновый каучук

Степанов А. В.*, Серенко О. А.*

*Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С.Ениколопова РАН

В настоящее время происходят коренные изменения в технологии производства полимерных композиционных материалов, замена традиционных способов их получения и переработки на прогрессивные. В частности, интенсивно развивается производство динамических термоэластопластов, сочетающих свойства резин при эксплуатации и термопластов при переработке. Наиболее широкое применение нашли термоэластопласты на основе этилен-пропилен-диенового каучука (СКЭПТ) и изотактического полипропилена (ПП), обладающие высокими физико-механическими свойствами. Цель работы - исследование влияния динамической вулканизации на характер растяжения систем ПП-СКЭПТ различных составов.

Было показано, что при увеличении концентрации каучука как в невулканизованных смесях ПП-СКЭПТ, так и в динамических вулканизатах осуществляется переход от растяжения с образованием и ростом шейки к однородному деформированию. Однако в динамических вулканизатах изменение характера деформирования материалов происходит при меньших концентрациях каучука. Установлено, что теоретические зависимости, полученные для описания влияния концентрации частиц в дисперсно-наполненных композитах, применимы и для систем ПП-СКЭПТ. Критерием перехода от неоднородного к однородному растяжению служило равенство предела текучести и напряжения вытяжки шейки композиции. Анализ концентрационных зависимостей этих параметров, проведенный в рамках модели минимального эффективного сечения, показал, что динамическая вулканизация влияет на скорость снижения верхнего предела текучести системы ПП-СКЭПТ при увеличении содержания СКЭПТ. В динамических вулканизатах верхний предел текучести уменьшается быстрее, чем в невулканизованных смесях. Это приводит к тому, что смена механизма растяжения в этих материалах осуществляется раньше, при меньшем содержании каучука.

Влияние концентрации соляной кислоты на фазовое разделение в водных растворах смеси полиакриловой кислоты с полидиаллилдиметиламмоний хлоридом¹

Стойчев ГВ

Студент 5-ого курса

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, Россия

E-mail: georgi_v_s@yahoo.com

Недавно было установлено, что в кислых средах полиакриловая кислота (ПАК) и полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ) образуют температурно-чувствительные комплексы за счет ион-дипольных взаимодействий, причем система обладает ВКТР [1]. В данной работе проведено исследование влияния концентрации соляной кислоты на фазовое разделение смесей ПАК-ПДАДМАХ.

Были исследованы смеси ПАК с ПДАДМАХ при различных концентрациях HCl – 0.075, 0.1, 0.15 и 0.2 М. Состав смеси (z) определяли как отношение осново-мольных концентрации функциональных групп поликатиона к концентрации карбоксильных групп.

Показано, что при добавлении раствора поликатиона к раствору ПАК интенсивность рассеяния света резко возрастает и при $z=0.15$ выходит на плато. При этом размер частиц в смеси существенно превышает размеры индивидуальных макромолекул и не зависит от z . Это означает, что при $z \geq 0.15$ вся ПАК связана в комплекс, поэтому изучались смеси состава 0.18 и 0.36.

Исследовано влияние температуры на состояние смесей в области однородности. Показано, что доля частиц комплекса увеличивается с понижением температуры. Методом статического светорассеяния были определены средневесовая молекулярная масса и радиус инерции этих частиц.

Методом потенциметрического титрования были определены составы сосуществующих фаз. Обнаружено, что состав концентрированной фазы практически не зависит от концентрации соляной кислоты, т.е. концентрированная фаза представляет собой раствор комплекса характеристического состава. Состав разбавленной фазы увеличивается с увеличением [HCl].

Методом критической опалесценции установлено, что все исследованные системы характеризуются ВКТР, причем увеличение концентрации HCl сопровождается ростом ВКТР и сужением области совместимости полимерных компонентов.

Таким образом установлено, что фазовое поведение комплексов ПАК и ПДАДМАХ в кислых средах сильно зависит от концентрации низкомолекулярной кислоты.

[1] Дудко В.С., Захарченко С.О., Литманович Е.А., Структура и динамика молекулярных систем., сб. статей XV Всерос. Конф. – Йошкар-Ола: Марийский гос. Техн. Унив., 2008, Т. 3, С. 259-262

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00445)

Пластификация термоэластопласта на основе СКН и ПП

Сугоняко Денис Викторович⁶⁴

аспирант

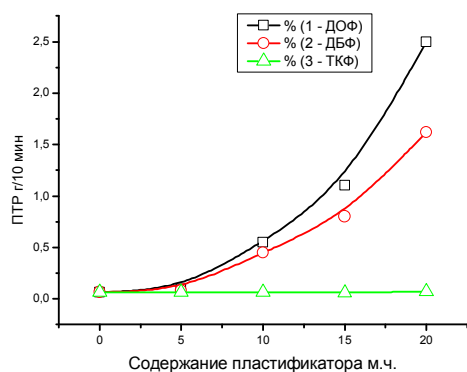
Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

E-mail: Sugonjako@pochta.ru

При пластификации смесей полимеров пластификатор зачастую распределяется неравномерно между фазами, изменение такого распределения влияет на свойства смесей. Как правило, полимерные композиционные материалы получают при одной температуре, а эксплуатируют при другой. Изменение температуры может вызвать перераспределение пластификатора между фазами, а значит привести к изменению свойств смеси.

В качестве объектов исследования была выбрана смесь кристаллического полипропилена (ПП) с аморфным каучуком марки СКН-40. В качестве пластификаторов были выбраны наиболее распространённые и сравнительно дешёвые пластификаторы, такие как дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), трикризилфосфат (ТКФ).

Набухание ПП и вулканизованных каучуков в различных жидкостях измеряли при различных температурах по истечении 7 часов пребывания в жидкости.



Исследования показали, что с увеличением содержания пластификатора закономерно снижается твёрдость. Однако ожидаемое падение вязкости (а значит рост ПТР) наблюдается не во всех случаях. (рис 1). Отсутствие роста ПТР при пластификации образцов с помощью ТКФ весьма необычно, т.к. введение пластификаторов всегда снижает вязкость полимеров. Это тем более необычно, поскольку по влиянию на твердость полимерной смеси ТКФ ведет себя как обычный пластификатор.

Это, наблюдаемое неодинаковое влияние выбранных пластификаторов на ПТР образцов

Рисунок 1 Зависимость ПТР смеси СКН+ПП от содержания в них пластификатора

можно объяснить тем, что растворимость пластификаторов в кристаллическом ПП очень сильно отличается от их растворимости в расплаве этого термопласта. При плавлении ПП его растворимость в используемых пластификаторах резко возрастает. При нормальной температуре, когда термопласт находится в кристаллическом состоянии, пластификатор располагается в фазе эластомера, снижая ее твердость и прочность. При плавлении пластификатор может частично диффундировать в фазу ПП, тем самым, повышая ПТР ПП (дисперсионной среды) и смеси в целом. Поскольку растворимость кристаллического ПП во всех исследуемых пластификаторах очень низка, то вполне логично предположить, что при кристаллизации ПП растворенный в нем пластификатор снова диффундирует в фазу СКН.

Таким образом, на основании проведенных исследований была обнаружена миграция некоторых пластификаторов из эластомерной фазы в фазу полипропилена при плавлении последнего, и обратно, при его кристаллизации. Условием такой миграции является растворимость пластификатора в обоих компонентах смеси полимеров.

⁶⁴ Автор выражает признательность профессору, докт. техн. наук Заикину А.Е. за помощь в подготовке тезисов.

Пленкообразующие композиции полиимидов с гомо- и сополимерами анилина с аминоксеновой кислотой

Сущенко И.Г.

Младший научный сотрудник

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

E-mail: antianira@yandex.ru

Актуальной задачей является разработка композиций полианилина (ПАНи) с матричными полимерами, в качестве которых перспективно использовать полиимиды (ПИ). ПИ обладают высокой термостойкостью, образуют пленки с высокими деформационно-прочностными характеристиками. В качестве матричного ПИ был использован полиимид на основе 4,4'-бис(4"-аминофеноксидифенилсульфона и диангидрида 3,3',4,4'-(1,3-дифеноксидибензол) тетракарбоновой кислоты, хорошо растворимый в амидных апротонных растворителях, например, в N-метилпирролидоне (N-МП). Пленочные композиции получали путем смешения растворов ПАНи и ПИ с последующим формованием пленки из раствора смеси полимеров.

Известно, что производные ПАНи с заместителями в бензольном кольце в отличие от ПАНи обладают хорошей растворимостью, например, в амидных растворителях. Карбокси-производные ПАНи могут служить растворимыми прекурсорами ПАНи, т.к. при температурах 250-300 °С претерпевают декарбонирование. С этой точки зрения интересно введение таких производных в ПИ матрицу, стабильную при температурах декарбонирования.

Целью данной работы является получение и сопоставление свойств пленок композиций (1) полиимид (ПИ) с полианилином (ПАНи), полученным непосредственно полимеризацией анилина и (2) ПИ с ПАНи, полученным в результате декарбонирования аминоксеновых звеньев сополимера анилина с аминоксеновой кислотой (ПАНи-АК). Методом химической окислительной полимеризации в присутствии пероксидисульфата аммония (соотношение окислитель/мономер=1) в водном растворе 1М HCl были синтезированы ПАНи и сополимеры анилина и аминоксеновой кислоты. С помощью метода ИК-спектроскопии определен состав сополимеров и показано, что соотношение звеньев аминоксеновой кислоты и анилина в сополимере существенно ниже соотношения соответствующих мономеров при синтезе. Найдено, что ПАНи-АК, содержащий около 45% (моль) звеньев аминоксеновой кислоты, хорошо растворяется в N-МП. По убыли интенсивности полосы поглощения при 1690 см⁻¹ (C=O) показано, что декарбонирование ПАНи-АК осуществляется при его прогреве в инертной атмосфере до 300 °С. Спектр полученного продукта декарбонирования ПАНи-АК_{дек.} отличается от спектра полианилина, но практически совпадает со спектром ПАНи, прогретого в тех же условиях.

На основе растворимой ПАНи-АК были получены самонесущие композиционные пленки с полиимидом, содержащие до 20% сополимера. Путем термообработки этих пленок осуществлено декарбонирование звеньев аминоксеновой кислоты сополимера в составе полимерной композиции. С помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) провели сравнительное изучение топографии поверхностей, обращенных к подложке(1) и к воздуху(2), для пленок, полученных как непосредственно из ПАНи, так и декарбонированием ПАНи-АК. На поверхности (1) наблюдается микрофазное разделение компонентов композиции, равномерность распределения фаз повышается в ряду ПИ/ПАНи→ПИ/ПАНи-АК→ПИ/ПАНи-АК_{дек.} Поверхность (2) ПИ/ПАНи-АК_{дек.} обладает нанопористостью, обусловленной выделением CO₂ при декарбонировании, что делает перспективным использование ПИ/ПАНи-АК_{дек.} в качестве мембран.

Модификация олигомеров ЭД-20 полиизоцианатами

Сычева М.В.

Аспирант

Хасанов А.И.

Аспирант

Казанский государственный технологический университет, г. Казань, Россия

e-mail: Linzzza-82@mail.ru

Для получения высококачественных покрытий на основе низковязких эпоксидиановых олигомеров необходимо использовать инертные или активные модификаторы, либо отверждать высокомолекулярными аминными аддуктами.

Известно, что фракционный состав отечественных олигомеров (ЭД-22, ЭД-20, ЭД-16) неоднороден, в их составе содержатся ряд побочных продуктов, содержащих в своей структуре гидроксильные группы. Поэтому при введении в состав олигомеров реакционноспособных по отношению гидроксильных групп компонентов возможно образование активных модификаторов, образующейся при отверждении полиаминами полимерной матрицы, с целью улучшения эксплуатационных свойств покрытий [1,2].

В нашей работе были использованы эпоксиуретановые олигомеры, полученные путем взаимодействия эпоксидианового олигомера ЭД-20 с изоцианатами, в качестве которых выступили СКУ-ПФЛ, VESTANAT-2640, VESTANAT-2500.

На основе синтезированных олигомеров нами были разработаны рецептуры лаков. Разработанные лаки были использованы для получения покрытий. В качестве отвердителя лаков был использован полиэтиленполиамин (ПЭПА). Для определения композиции обладающей наилучшими физико-механическими характеристиками, были проведены сравнительные испытания покрытий на основе полученных композиций с эпоксидной смолой ЭД-20. Результаты сравнительных испытаний показывали, что покрытия на основе разработанных нами лакокрасочных материалов, обладают лучшими физико-механическими характеристиками, чем не модифицированная эпоксидная смола ЭД-20.

Литература

1. Ли Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам. / Х. Ли, К. Невилл. // Пер. с англ. под ред. Н.В. Александрова.- М.: Энергия, 1976.- 416 с.
2. Сорокин М.Ф. Эпоксиуретановые олигомеры для покрытий / М.Ф. Сорокин, Л.Г. Шодэ и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1985. – № 5. – с.4-5.

Модификация стелс-липосом поликатионами.

Тихонов А.А Давыдов Д.А.

Студент

МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, кафедра высокомолекулярных соединений, Ленинские горы, 119992, Москва.

svetatic@mail.ru

Последнее время в литературе обостряется актуальность использования лекарственных форм препаратов на основе липосом, покрытых гидрофильным слоем полиэтиленгликоля (stealth-liposome), модифицированных различными полимерами. Целью наших исследований является выявление модификации липосом, обладающих повышенной токсичностью по отношению к резистивным клеткам, таким как раковые.

Для экспериментов были выбраны липосомы, приготовленные из нейтрального фосфотидилхолина, отрицательно заряженного кардиолипина, холестерина, и фосфоэтаноламина, с ковалентно пришитым по аминокгруппе полиэтиленгликолем степенью полимеризации 1000 (ФЭА-ПЭГ). Введение пэгилированного липида позволяло сформировать на поверхности липосом гидрофильную опушку, препятствующую агрегации липосом под действием полимера. В качестве полимера использовался поли-N-этил-4-винилпиридинийбромид (ПЭПВ) и его производное, модифицированное по боковой цепи цетильными фрагментами (С-16).

На первом этапе исследования акцент был сделан на выяснение природы процесса адсорбции поликатионов на липосомы. Методами динамического светорассеяния, определением электрофоретической подвижности частиц, а также по изменению интенсивности флуоресцентной метки, встроенной в бислой на стадии приготовления липосом, было показано, что адсорбция полимеров не сопровождается агрегацией липосом, обратима под действием низкомолекулярной соли (NaCl) и носит электростатический характер для ПЭПВ. В случае С-16 процесс необратим из-за встраивания цетильных фрагментов в гидрофобную область бислоя даже при концентрациях соли 0,4 М, что в два раза выше физиологической. Исследования по наполнению липосом флуоресцентной меткой показали, что скорость вытекания метки во внешний раствор в присутствии полимеров в изотонических условиях и в среде (DMEM) происходит за 25 часов, не зависимо от типа поликатиона.

На следующем этапе была проведена оценка цитотоксичности на клетках NIH-3T3-EWS-FLI1 для поликатионов и комплексов с липосомами. Было показано, что липосомы, покрытые С-16, обладают большей токсичностью по сравнению с поликатионом, при этом не взаимодействуют с белками сыворотки.

Таким образом, на основании полученных результатов можно утверждать, что при помощи адсорбции поликатионов на поверхности липосом можно получить гибриды, сочетающий полезные свойства отдельных компонентов, такие как совместимость с клеточной мембраной, большой объем для инкапсулирования лекарственной формы, повышенная токсичность и невосприимчивость к белкам сыворотки.

Реологические свойства и фазовые состояния растворов гидроксипропилцеллюлозы¹

Толстых М.Ю.²

Аспирантка

Учреждение Российской Академии Наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: chipmunk2005@yandex.ru

Методами вискозиметрии, оптической интерферометрии и поляризационной микроскопии исследовали растворы гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) ($M_w=80.000$) в воде, диметилсульфоксиде (ДМСО), пропиленгликоле (ПГ) и триэтилцитрате (ТЭЦ).

На основании анализа распределения концентраций в диффузионной зоне системы ГПЦ-растворитель построены фазовые диаграммы изученных систем. Начиная с концентрации ~40 масс.% во всех случаях в растворах появляется ЖК-фаза с формированием двухфазного коридора смеси фаз. Таким образом, в соответствии с предсказаниями теории Флори [1] природа растворителя не оказывает заметного влияния на критические концентрации формирования анизотропных растворов. Однако природа растворителя оказывает существенное влияние на аморфное фазовое равновесие. Так, системы ГПЦ-ДМСО и ГПЦ-ПГ во всем исследованном температурном диапазоне (18-210°C) характеризуются только ЖК-равновесием, определяемым положением пограничной кривой (ЖК-ликвидус). В то же время для растворов ГПЦ в воде характерно наличие бинадали с НКТС, под которой реализуется обычная для растворов жесткоцепных полимеров цепь переходов: И-(И+ЖК)-ЖК. В случае растворов ГПЦ в ТЭЦ фазовое равновесие осложняется наложением на ЖК-равновесие аморфного расслоения с ВКТР.

Интересно, что реологические свойства оказались чувствительными к фазовым переходам. Так, переход в ЖК-состояние сопровождается четко выраженным максимумом вязкости, а превращение ЖК-фазы в 100%-ную вызывает повышение вязкости. Более того, если зависимости вязкости от скорости сдвига для изотропных растворов типичны для растворов полимеров: с наличием участка наибольшей ньютоновской вязкости и структурной ветви, то присутствие ЖК-фазы вызывает поведение с пределом текучести, т.е. вязкость нелинейно повышается со снижением скорости. Обычно, этот эффект связывают [2] с переходом от полидоменного к монодоменному течению, т.е. с ориентацией ЖК-фазы. Степень аномалии вязкости возрастает с увеличением концентрации растворов и снижением температуры. Для изотропного состояния обнаруживается наибольшая ньютоновская вязкость, в то время как для ЖК-фазы зависимости существенно нелинейны.

Полученные данные по реологии исследованных систем позволили дополнить результаты интерферометрии, уточнить положение линии ликвидуса, отделяющей область 100%-ной ЖК-фазы от двухфазной. Таким образом, для растворов жесткоцепных полимеров зависимости вязкости от концентрации, температуры и скорости сдвига могут рассматриваться как критериальные, «чувствующие» термодинамические переходы.

Литература

1. Flory P.J. (1956) Phase diagrams of rod-like polymer solutions // Proc. Roy. Soc., Ser. A. V. 234. P. 73-89.
2. Kulichikhin V.G. (1989) Rheology, phase equilibria and processing of lyotropic liquid-crystalline polymers // Mol. Cryst. Liq. Cryst., V. 169. P. 51-81

¹ Работа поддержана грантом NWO-РФФИ № 06-03-89403 и грантами РФФИ 08-03-12035 и 09-03-0028.

² Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Макаровой В.В.

Водорастворимые полисоли анионных полисахаридов и гидрофобных аминотерпенофенолов для потенциального медицинского применения

Торлопов М.А., Буравлёв Е.В., Кучин А.В.

мл. научный сотрудник

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

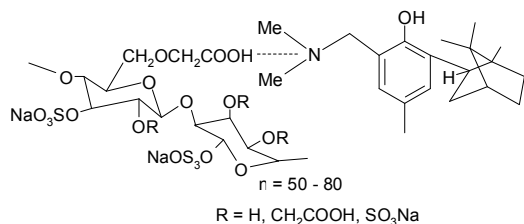
Лаборатория химии растительных полимеров

Matorlopow@mail.ru

Сульфатированные полисахариды природного происхождения – гепарин, фукоиданы, пектины, а так же их полусинтетические аналоги – производные декстрана, целлюлозы, пуллулана составляют большую группу полимеров широко применяемых в практической медицине в виде самостоятельных лекарственных средств, или проявляющих совокупность свойств, позволяющих рассматривать эти полисахариды в качестве потенциальных лекарственных агентов. Благодаря высокой гидрофильности, макроцепи биополимеров, помимо собственной активности в отношении биологических объектов различных уровней организации, могут выполнять функции доставщиков низкомолекулярных органических молекул ограниченно, либо полностью не растворимых в воде. Создание гидрофильных транспортных комплексов водорастворимый полимер – гидрофобный низкомолекулярный агент, возможно на базе ковалентных, ионных связей и других механизмов взаимодействия.

Ранее нами были синтезированы несколько типов полифункциональных сульфатированных производных целлюлозы, содержащих дополнительно карбоксильные или фосфатные группы. В содружестве с учреждениями РАН, РАМН была показана способность этих сульфатированных производных ингибировать факторы свертываемости крови, проявлять гиполипидимические и другие свойства, позволяющие утверждать о широкой и разнообразной биологической активности этих полимеров.

В предлагаемом сообщении обсуждается метод получения водорастворимых полисолей (рис.) сульфатированных производных целлюлозы, содержащих дополнительно карбоксильные или фосфатные группы в Н – форме, а также пектинов с гидрофобными аминотерпенофенолами (АМТФ) различного строения. Особенную перспективу этой работе придают полученные данные о специфическом биологическом действии АМТФ. В то ж время, использование АМТФ для медицинских целей частично ограничено их нерастворимостью в воде, как в свободном виде, так и в виде солей с низкомолекулярными органическими и неорганическими кислотами.



На основании проведенных исследований предлагается метод получения водорастворимых полисолей: анионный полимер - АМТФ, с содержанием от одного до четырех терпенофенольных фрагментов на десять элементарных звеньев полимера.

Приводятся данные по исследованию физико-химических свойств полученных соединений, влияния природы органического растворителя и структуры АМТФ на полноту реакции солеобразования. Показано, что увеличение содержания гидрофобных молекул АМТФ приводит к падению растворимости полученных полисолей. Обсуждаются методы количественного и качественного анализа полученных полимеров. Для анализа их структуры использованы методы ЯМР, ИК, УФ-спектроскопии. Количественная оценка полноты солеобразования осуществлялась методами УФ-спектроскопии, потенциометрического титрования в среде органических растворителей.

Модификация низкомолекулярного полимерного материала, содержащего стирол, малеиновым ангидридом

Трибунская В.Н.

*Студентка факультет экологии и химической технологии
Воронежская государственная технологическая академия, кафедра промышленной
экологии, Воронеж, Россия
E-mail: eco-inna@yandex.ru*

В настоящее время низкомолекулярный стиролсодержащий полимерный материал (НСПМ), являющийся отходом нефтехимического производства можно использовать для приготовления различных водных эмульсий и дисперсий, с последующим наполнением ими эмульсионных каучуков и получением вулканизатов с комплексом улучшенных свойств [1, 2]. Однако такие полимерные материалы представляют собой твердые вещества при обычных условиях. Поэтому перевод их в жидкую фазу включает в себя дополнительный процесс растворения с применением таких углеводородных растворителей, как толуол, ксилол. Это усложняет процесс и снижает его эффективность. Кроме того, появляется новая проблема, связанная с улавливанием и переработкой данных растворителей. Устранить или снизить содержание углеводородного растворителя в процессе приготовления воднополимерной дисперсии представляется возможным за счет снижения молекулярной массы полимерных материалов и перевода их из твердого в жидкое, маслообразное состояние.

В исследовании модификацию НСПМ содержащего звенья стирола; 4 - винилциклогексена (ВЦГ); циклододекатриена - 1,5,9 (ЦДТ); н-додекатетраена - 2,4,6,10 (НДТ) проводили малеиновым ангидридом (МА). Содержание связанного стирола 75-80 %. Установлено, что протекание модификации НСПМ зависит от содержания МА в реакционной смеси и продолжительности процесса. Результаты проведенных исследований показали, что модификация НСПМ МА при 160 °С впервые 18-20 часов сопровождается снижением молекулярной массы, что объясняется протекающими процессами деструкции. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса (более 20 часов) приводит к повышению молекулярной массы получаемых продуктов. Это связано с тем, что после достижения некоторого минимального значения молекулярной массы в системе начинают доминировать процессы структурирования.

Повышение дозировки МА до 5 % масс. приводит к появлению опалесценции и небольшого количества осадка, что не наблюдалось при 3 % масс. Масса осадка значительно возрастает с повышением в реакционной массе МА до 7 % масс. Его появление в системе может быть связано как с частичным осаждением непрореагировавшего МА, так и с образованием нерастворимых структур полимера пространственного строения. Кислотное число с увеличением продолжительности синтеза непрерывно повышалось с 0,4 - 0,6 до 5 - 6 мг КОН/100 г.

Таким образом, наилучшими условиями модификации НСПМ МА являются: продолжительность процесса 18 - 20 часов, дозировка МА 3 - 5 % масс. Применение же дозировок МА выше 5 % масс. нецелесообразно, т.к. приводит к потере продуктов из-за образования осадка и возникновением новой проблемы, связанной с утилизацией этих образующихся отходов.

Литература

1. Никулин С.С. (1989) Отходы и побочные продукты нефтехимических производств - сырье для органического синтеза. М.: Химия.
2. Никулин С.С., Пугачева И.Н., Черных О.Н. (2008) Композиционные материалы на основе наполненных бутадиен-стирольных каучуков. М.: Изд-во «Академия Естествознания».

Синтез амфифильных сополимеров методом псевдоживой радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи⁶⁵

Трифиллов М.Ю.

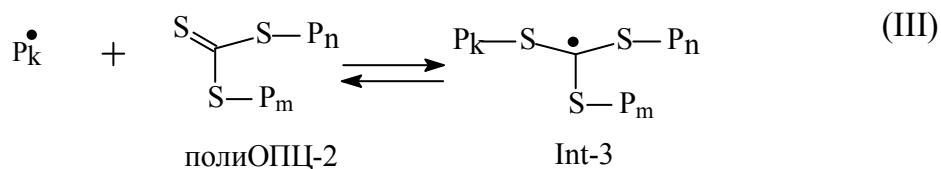
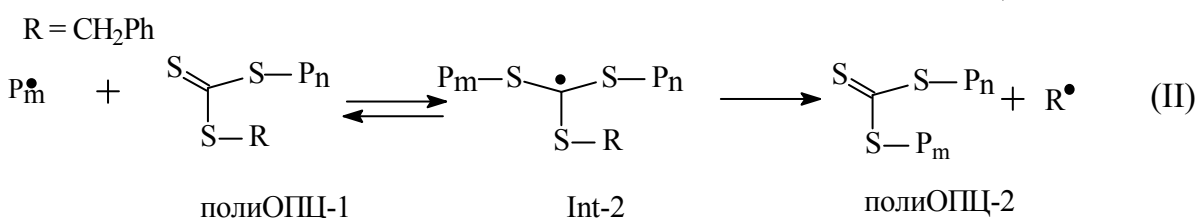
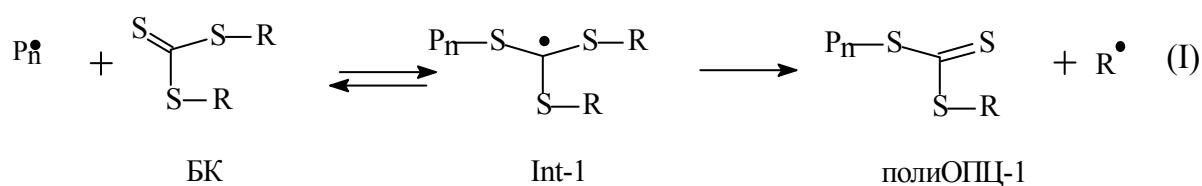
Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: anthrax_ne@list.ru

В последние годы для проведения контролируемого синтеза гомо- и сополимеров используют разные методы псевдоживой радикальной полимеризации. Наибольший интерес среди них вызывает псевдоживая радикальная полимеризация, протекающая по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ). В настоящей работе в качестве ОПЦ-агента использовали дибензилтритиокарбонат (БТК), позволяющий получать в две стадии симметричные триблок-сополимеры; в качестве мономеров использовали *n*-бутилакрилат, 4-винилпиридин и *трет*-бутилакрилат. Выбор последнего обусловлен легкостью модификации поли(*трет*-бутилакрилата) в полиакриловую кислоту за счет кислотного гидролиза.

Разработаны методики синтеза узкодисперсных статистических и триблок-сополимеров на основе *n*- и *трет*-бутилакрилата, а также на основе 4-винилпиридина и *трет*-бутилакрилата. В результате кислотного гидролиза были получены амфифильные сополимеры акриловой кислоты и *n*-бутилакрилата или 4-винилпиридина различного состава и строения.

Показано, что ОПЦ-полимеризация указанных мономеров протекает по трехстадийному псевдоживому механизму:



⁶⁵ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00269).

Процессы залечивания и диффузии в наноструктурированных системах полимер-краситель, полученных методом крейзинга

Тунян А.А.

аспирантка

*Московский Педагогический Государственный Университет, Москва, Несвижский пер. 3,
119882 Россия*

taa722@yandex.ru

Методом спектроскопии в видимой области исследованы процессы залечивания и диффузии в пористых наноструктурированных системах аморфный полимер – краситель (на примере ПВХ-Р6Ж), полученных методом крейзинга. Глубина протекания этих процессов определяется температурой в некотором температурном интервале выше T_c полимера в блоке. Оба процесса идут параллельно и независимо друг от друга. После удаления адсорбционно-активной жидкой среды (ААС) из композиции и усадки образца при комнатной температуре нанопористая структура сохраняется и регистрируется по уровню рассеяния света в области 400-600 нм. Основной вклад в механизм залечивания вносит репационная подвижность макромолекул (вязкостная составляющая), что подтверждается степенной зависимостью с показателем степени 1/4 уровня рассеяния образца от времени его обработки, а так же энергией активации этого процесса ~200 кДж/моль. Движущей силой процесса залечивания являются внутренние напряжения, которые формируются вокруг нанопор, как нарушений однородности непрерывной полимерной среды, а так же напряжения, связанные с действием сил энтропийной природы (упругая составляющая).

Обнаружено два прямолинейных участка на кинетических кривых зависимости интенсивности полос поглощения мономерной формы красителя от времени в степени 1/2. Такое поведение интенсивности полос поглощения красителя обусловлено переходом молекул красителя в мономерной форме из адсорбированного состояния в нанопористой структуре сначала в объем фибриллярных образований, а затем в объем областей блочного полимера. Энергия активации диффузии для первого и второго участков составляет, соответственно, 220 и 160 кДж/моль. Разные значения энергии активации в данном случае обусловлены разной плотностью упаковки макромолекул в крейзах и блочной части полимера.

Благодарность

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-03-00411-а).

Комплексно - радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии тритиана и различных инициаторов⁶⁶

Хабирова Р.Р., Ярмухамедова Э.И.

Студент, к.х.н.

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия.

E-mail: habirovareg@mail.ru

Серосодержащие соединения, обладая, донорными свойствами, могут образовывать комплексы с переносом заряда с ацильными пероксидами, вызывая распад последних. Они способны к комплексообразованию с мономером или другими компонентам реакционной смеси [1,2].

Сероорганические соединения участвуют не только в иницировании полимеризации, но и в стадиях роста, передачи, обрыва цепи [1-3].

Целью данной работы было исследование радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА), иницированной пероксидом бензоила (ПБ) и динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) в присутствии тритиана.

При изучении полимеризации ММА в присутствии тритиана иницированной ПБ обнаружен рост начальной процесса до соотношения концентрации инициатора и добавки 1:1, дальнейшее увеличение количества тритиана приводит к снижению начальной скорости полимеризации.

При исследовании полимеризации до глубоких конверсий, иницированной ПБ в присутствии серосодержащих соединений обнаружено, что скорость процесса уменьшается с увеличением концентрации добавки. Это говорит о том, что тритиан способен выступать в роли слабого ингибитора, несколько сглаживая гель-эффект.

Снижение скорости процесса на стадии гель-эффекта, вероятно, происходит в результате взаимодействия тритиана и пероксида бензоила или передачи цепи на добавку.

При изучении полимеризации ММА, иницированной ДАК, обнаружен рост скорости полимеризации с увеличением концентрации тритиана на начальных и глубоких конверсиях. Это свидетельствует о том, что имеет место активное взаимодействие добавки с инициатором и/или/ радикалом роста. Кинетические кривые имеют S – образный вид.

При изучении микроструктуры полиметилметакрилата, полученного в присутствии тритиана, обнаружено повышение изоструктур, по сравнению с полимерами синтезированных без добавки.

Изменение микроструктуры, вероятно, обусловлено тем, что процесс полимеризации ММА в присутствии тритиана протекает, наряду со свободно-радикальным, по комплексно – радикальному механизму.

Литература

1. Puzin Yu.I., Leplyanin G.V. (1990) Sulfur organic initiators applied to radical polymerization. // Sulfur Reports, № 1 (10), p.1-18.
2. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. (1987) Комплексно – радикальная полимеризация. М.: Химия.
3. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. (2008) Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии дитиобензоатов в качестве агентов обратимой передачи цепи. // Высокомолекулярные соединения, № 4 (50), с. 565-578.

⁶⁶ Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант №08-03-00022а) и гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-2186.2008.3).

**ЭФФЕКТ МАЛЫХ ДОБАВОК ПРИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА
ПРОДУКТАМИ АНИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 ϵ -КАПРОЛАКТОНА И ϵ -КАПРОЛАКТАМА**

*Хайруллин Р.З.**

*аспирант кафедры технологии синтетического каучука
факультета технологии и переработки каучуков и эластомеров института полимеров
Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия
E-mail: khairullinrz@yandex.ru*

Одним из наиболее перспективных направлений модификации является химическая модификация, т.е. использование в качестве модифицирующих агентов различных химически активных соединений, которые в процессе смешения с объектом модификации могут вступать в химическое взаимодействие как с ним, так и между собой с образованием различных продуктов реакции, которые в свою очередь способны оказывать существенное влияние на целый комплекс эксплуатационных и технологических свойств модифицируемого полимера.

В этой связи вполне закономерно использование в качестве модификаторов полипропилена(ПП), как одного из важнейших крупнотоннажных пластиков полимерной промышленности, реакционноспособных соединений, способных образовывать (со)полимерные продукты разнообразной природы и полярности в зависимости от соотношения исходных компонентов в модифицирующей смеси мономеров. При этом использование реакционноспособных добавок позволяет минимизировать влияние на свойства полимера таких существенных факторов как термодинамическая совместимость компонентов или условия приготовления полимерных композиций.

Нами проведено комплексное исследование влияния ϵ -капролактона(ϵ -КЛН) и ϵ -капролактама(ϵ -КЛМ), введенных как индивидуально, так и в виде бинарных смесей на физико-механические и реологические свойства ПП. Выбор данных соединений обусловлен тем, что данные соединения при температуре переработки ПП достаточно легко вступают в реакцию анионной (со)полимеризации с образованием соответствующих продуктов.

Модификация ПП осуществлялась в расплаве при температуре 185°C. Компоненты модифицирующей смеси вводились в ПП одновременно. Время смешения составляло 10 минут. Характеристики исходных и модифицированных образцов определяли в соответствии с требованиями государственных стандартов. Для оптимизации проводимых работ использовался симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента. Полученные в ходе исследований данные обработаны методами математической статистики с помощью соответствующих пакетов программного обеспечения.

Установлено, что наиболее эффективным оказалось использование в качестве модифицирующих добавок ПП не индивидуальных соединений, а их бинарных смесей, причем все оптимальные концентрации находятся в области малых (до 6 мас. %) добавок. Данный факт можно объяснить тем, что с увеличением концентрации несовместимых с ПП сополимерных продуктов, образующихся в ходе реакции вводимых мономеров, происходит закономерное снижение данных характеристик, а в области малых добавок влияние данного фактора не так выражено. Кроме того возможно имеется частичная совместимость ПП с данными сополимерными продуктами, что и обуславливает наблюдаемые эффекты именно в области малых добавок.

* Автор выражает признательность профессору, д.т.н. Архирееву В. П. за помощь в подготовке тезисов.

Нанесение нанослоев противоположно заряженных полиэлектролитов на песок для использования в очистке сточных вод гальванических цехов
Харионовская Т.А.

Московский автомобильно-дорожный институт (государственный технический университет), энерго-экологический факультет, Москва, Россия

E-mail: suomi04@rambler.ru

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды, главным образом поверхностных и подземных водоемов, ввиду образования большого объема сточных вод, а также большого количества твердых отходов, особенно от реагентного способа обезвреживания сточных вод. Соединения металлов, выносимые сточными водами гальванического производства, весьма вредно влияют на экосистему водоем – почва – растение – животный мир – человек.

Проблема переработки и утилизации жидких (отработанные растворы) и твердых отходов (осадки), образующихся в процессе обезвреживания промстоков гальванических производств, приобретает в настоящее время большое значение. Поэтому в технологический процесс гальванического производства обязательно должны включаться мероприятия по отведению жидких отходов, обезвреживанию стоков и размещению твердых отходов, а в капитальные вложения - затраты на осуществление этих мероприятий. При этом затраты на обезвреживание стоков и в частности очистку сточных вод преобладают над остальными затратами. Эти затраты определяются стоимостью очистного оборудования и его обслуживания, а также стоимостью расходных материалов. То есть способ очистки стоков и тип очистного оборудования в значительной степени влияют на себестоимость продукции.

В связи с этим имеет большое значение выбор очистного оборудования, удовлетворительного как по производительности и эффективности очистки, так и по капитальным и эксплуатационным затратам.

Цель работы: изучение метода послойного нанесения полимеров на песок для использования его в качестве ионообменника для очистки стоков гальванических цехов. Исходные компоненты:

- песок фракцией 0,5-0,63 мм;
- поликатион: поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфат (КФ);
- полианион: полистиролсульфонат натрия (ПССН).

Результаты исследований и расчетов показали, что сорбционная емкость по катионам ($CE_{кат}$) составляет $1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/г песка; сорбционная емкость по анионам ($CE_{ан}$) - $1,2 \cdot 10^{-7}$ моль/г песка; расход КФ - $5 \cdot 10^{-8}$ осново-моль/г песка; расход ПСС Na - $1,65 \cdot 10^{-8}$ осново-моль/г песка.

Расчет по стокам типовой линии МЛГ-315 показал следующие расходы материалов:

Расход КФ - 2,25 г/т; расход ПССН - 3,34 г/т

Расчет количества песка, необходимого для нейтрализации стока с типовой линии МЛГ-315:

$M_{кат} = 85,26 \text{ кг/ч} = 746,877 \text{ т/г}$; $M_{ан} = 19058 \text{ кг/ч} = 166948 \text{ т/г}$

Всего песка: 167 694,877 т/год.

Модифицированный по предлагаемой схеме песок содержит полимерные добавки, наночастицы гидроксидов многовалентных металлов и анионы кислотных осадков. Свойства цементобетона, включающего модифицированный песок, могут существенно отличаться от свойств цементобетона на основе обычного песка. Это обусловлено тем, что вводимые модификаторы известны как добавки в цементобетон, играющие роль поверхностно-активных веществ, ускорителей твердения, центров кристаллизации.

Новые твердые электролиты на основе диакрилатов полиэтиленгликоля и олигогидроксиэтилакрилата для литиевых источников тока

Хатмуллина К.Г.⁶⁷

Аспирант

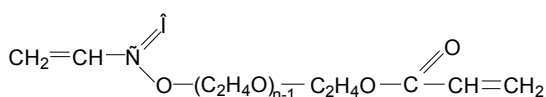
Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

E-mail: kynsyly@icp.ac.ru

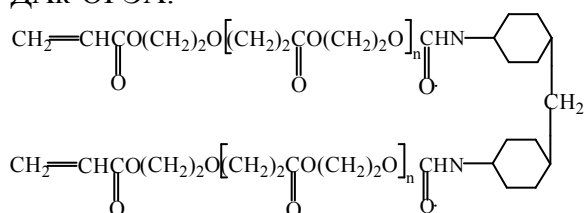
Целью работы является разработка нового твердого полимерного электролита (ТПЭ) на основе различных полиэфирдиакрилатов и LiClO_4 для литиевого твердотельного аккумулятора, используемого в электромобилях при температурах до 100°C . Разработанные системы должны отличаться повышенной пожаро- и взрывобезопасностью, поскольку исключается органический растворитель.

Для синтеза полимерных матриц были использованы следующие исходные компоненты: диакрилат на основе полиэтиленгликоля, $M_n=430$, (ДАк-ПЭГ); полиэфирдиакрилат на основе олигогидроксиэтилакрилата, $M_n=2500$, (ДАк-ОГЭА).

1) ДАк-ПЭГ:



2) ДАк-ОГЭА:



Синтез полимерного электролита проводили реакцией радикальной полимеризации полиэфирдиакрилатов в присутствии LiClO_4 и инициатора (перекиси бензоила) при ступенчатом нагревании: $T_1=80^\circ\text{C} - 5$ ч, $T_2=140^\circ\text{C} - 2$ ч.

Электрохимический импеданс измеряли в диапазоне частот от 12 до 10^5 Гц при амплитуде сигнала переменного тока 10 мВ с помощью измерителя иммитанса LCR819 Goodwill Instruments Ltd. Использовали симметричные ячейки с блокирующими электродами из нержавеющей стали.

Нами были синтезированы и изучены ТПЭ на основе ДАк-ПЭГ с различной концентрацией LiClO_4 : 10, 15, 20, 25 мас.%. Измерены температуры стеклования полимерных электролитов (табл.1).

Таблица 1. Зависимость температуры стеклования ТПЭ от концентрации 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

Из табл.1 видно, что при введении LiClO_4 температура стеклования полимерного электролита повышается, что свидетельствует об образовании межмолекулярных связей полимер – соль. Найдено, 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.

Вторым этапом работы была оптимизация состава полимерной матрицы на основе ДАк-ОГЭА и ДАк-ПЭГ при их различном мольном соотношении. Наилучшая проводимость $1,2 \times 10^{-7}$ См/см при 20°C у ТПЭ на основе чистых полимерных компонентов, 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.

Для увеличения механической прочности и ионной проводимости в состав ТПЭ вводили нанопорошок TiO_2 . Ионная проводимость такого ТПЭ увеличивается во всем температурном интервале ($20\div 100^\circ\text{C}$) и при 30°C возрастает в 5,6 раз по-сравнению с ТПЭ без добавок.

⁶⁷ Автор выражает признательность с.н.с., к.б.н. Богдановой Л.М. за помощь в постановке эксперимента

**Полимеризационные композиции на основе сополимеров
поливинилпирролидона и метилметакрилата**

Хромьяк У.В., Левицкий В.Е., Суберляк О.В.

*Аспирант, доцент, кандидат технических наук, профессор, доктор химических наук
Национальный университет "Львовская политехника"
химический факультет, Львов, Украина
vmoravskij@ukr.net*

На данное время возникает потребность в функционально-активных полимерных материалах медицинского назначения, которые владеют соответствующим комплексом свойств: однородностью, способностью легко формироваться, иметь высокую адгезию к субстратам разной природы, быть малотоксичными. Для достижения этой цели разработаны материалы на основе мономер - полимерных композиций, способных затвердевать без инициатора при комнатной температуре.

Установлено, что повышенную иницирующую способность относительно мономеров (мет)акрилового ряда имеют привитые сополимеры поливинилпирролидона (ПВП), синтезированные в гетерофазных условиях. Сополимеры синтезировали на основе поливинилпирролидона и метилметакрилата методом эмульсионной полимеризации. Установлены закономерности эмульсионной полимеризации метилметакрилата в присутствии ПВП. Обнаружено влияние концентрационных факторов и температуры процесса на скорость полимеризации и предельную степень превращения. Оптимальными технологическими параметрами процесса является температура 60 – 70 °С, концентрация ПВП – 0,9 осн.-моль/л, соотношение мономер : водная фаза = 1 : 2,5 ... 3.

Синтезированные сополимеры были использованы в качестве полимерной матрицы при полимеризации (мет)акрилатов. Полимеризация (мет)акрилатов в присутствии сополимеров ПВП происходит при комнатной температуре с высокой скоростью без использования инициаторов. Скорость полимеризации и глубина превращения полимер - мономерных композиций зависят от природы мономера. Изменяя соотношение компонентов, можно достичь высокую реакционную способность исследуемых композиций и получить при комнатной температуре полимеры с малым содержанием остаточного мономера. На начальной стадии конверсия мономера 60-80 % достигается за 10-15 хв. в зависимости от природы мономера и соотношения компонентов. Иницирующая способность полимерной матрицы возрастает при увеличении в сополимере звеньев ПВП и достигает максимального значения при их содержании приблизительно 65 %. Установлено, что оптимальное соотношение между полимерной и мономерной фазами при использовании данного сополимера ПВП составляет 1,8...2 : 1.

Обобщая полученные результаты исследований, можно утверждать, что существует возможность разработки полимер-мономерных композиций, способных полимеризоваться без инициатора в результате образования активного комплекса с переносом заряда между карбаматными группами ПВП и двойной связью мономера. Реакция проходит с высокой скоростью и с достаточно высоким уровнем конверсии без использования промоторов, активаторов, ускорителей.

Наряду с композициями на основе одного мономера, использовали композиции на основе смесей мономеров. Это дало возможность повысить эксплуатационные свойства исследуемых материалов, в первую очередь адгезионные, примерно на 20 – 30 %. Наиболее высокие адгезионные свойства имеют композиции на основе смесей метилметакрилата и бутилакрилата.

Высокая скорость затвердевания композиций при комнатной температуре, высокая адгезия к разным материалам, повышенная поверхностная твердость, малотоксичность позволяет использовать разработанные композиции в медицине, а именно в стоматологии как компоненты пломбирочных материалов, защитных покрытий, а также для изготовления и ремонта зубных протезов.

Модификация фосфолипидами – как способ улучшения свойств изопреновых каучуков и резин на его основе

Цыганова М.Е.

Аспирант кафедры Технологии синтетического каучука

Казанский Государственный Технологический Университет, Казань, Россия

E-mail: tsiganovamarina@mail.ru

Вопросам модификации каучуков и резиновых смесей на их основе уделяется много внимания, как с научной, так и с практической точек зрения [1]. Согласно прогнозам, в области крупнотоннажных полимеров, т.е. таких, объем производства которых составляет сотни тысяч тонн в год, не предвидится синтеза новых полимеров, а ожидается лишь модификация существующих.

Известно [2], что натуральный каучук (НК), резиновые смеси на его основе и вулканизаты обладают уникальным комплексом свойств: высокой когезионной и адгезионной прочностью, повышенным сопротивлением раздиру, отличными динамическими характеристиками – остается эталоном каучука общего назначения. Исследование НК как биополимера, знание его состава и структуры, биосинтеза молекулы и биокатализаторов, участвующих в этом процессе, способствует целенаправленному улучшению комплекса свойств синтетического полиизопрена [3].

Перспективными модификаторами могут оказаться фосфолипиды благодаря наличию в их молекуле двойных связей. Фосфолипиды образуются в результате физической рафинации растительных масел, являются дешевым возобновляемым сырьем и не имеют потребительской ценности и рентабельного сбыта. Кроме того, выбор фосфолипидов в качестве модификатора обусловлен еще и тем, что они содержатся в НК и вносят вклад в уникальность его свойств.

В работе исследована возможность повышения адгезионных свойств резиновых смесей для обкладки металлокорда 9Л15/27 на основе изопренового каучука введением 0-8 мас. ч. фосфолипидов методом физической модификации. В результате исследования установлено, что оптимальное содержание модификатора, равное 5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука, способствует повышению этого показателя на 40 % по сравнению с вулканизатом на основе немодифицированного каучука. «Фосфолипидные мостики» в матрице эластомера обуславливают повышенную подвижность макромолекулярных цепей и способствуют затеканию резиновой смеси в микротрещины металлокорда, тем самым увеличивая прочность резино-металлокордной системы.

Таким образом, модификация полиизопрена фосфолипидами, являющимися природными аналогами фосфатидов, содержащихся в составе НК, приводит к повышению адгезионных свойств вулканизатов на его основе.

Литература

1. Афанасьев С.В., Баранова А.С., Бабаян В.Г. Стабилизация бутадиен-нитрильных каучуков и резин на их основе. – М.: НИИТЭХИМ, 1978, - 19 с. Химикаты для полимерных материалов: Тем. обзор.
2. Потапов Е.Э., Гончарова Ю.Э., Имнадзе Е.Г., Сахарова Е.В., Панин И.И. Химическая модификация эластомеров как способ получения синтетического аналога НК // Каучук и резина. – 2004. – №1.
3. Моисеев В.В. Новые подходы к проблемам биосинтеза натурального каучука и модификации синтетических каучуков/В.В.Моисеев, О.А. Евдокимова, Н.А. Гуляева// Каучук и резина. -1989.- №7.

Автор выражает признательность доценту, к.х.н. Рахматуллиной А.П. за помощь в подготовке тезисов.

Влияние микроструктуры сополимеров акриловой кислоты с бутилакрилатом на их гидродинамические и конформационные свойства в водных растворах

Шадчин А.С.¹, Сивцов Е.В.¹, Черникова Е.В.²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт, кафедра химической технологии пластмасс, Санкт-Петербург, Россия

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: Shadchin-Anton@yandex.ru

Высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (ПАВ) имеют большое значение в науке и технике. Они во многом отличаются по механизму действия от низкомолекулярных аналогов, поскольку на их поверхностную активность влияют такие свойственные только макромолекулярным объектам факторы, как молекулярно-массовое распределение, конформация цепей, микроструктура, степень ионизации ионогенных групп. Объектами исследования явились сополимеры акриловой кислоты (АК) с *n*-бутилакрилатом (нБА), отличающиеся микроструктурой. Для их водных растворов были исследованы гидродинамические и конформационные свойства.

Синтез сополимеров АК-нБА осуществлен с помощью "псевдоживой" радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ). Метод заключается во введении в систему специального вещества – агента ОПЦ, например, дибензилтретиокарбоната (БТК), использованного в нашей работе, легко присоединяющего растущий макрорадикал с образованием радикального интермедиата, который затем фрагментирует с выделением либо исходного макрорадикала, либо уходящей группы, в данном случае бензильного радикала. На определенной стадии оба заместителя третиокарбонатной группы становятся полимерными, и далее происходит их многократный обмен на растущие макрорадикалы, что приводит к получению узкодисперсного полимера, имеющего в составе макромолекул третиокарбонатный фрагмент. Так были получены статистические сополимеры *n*-БА с *трет*-БА (тБА), и гомополимер нБА, который служил далее в качестве полимерного ОПЦ-агента для синтеза блок сополимеров. Он растворялся в тБА, вводилась новая порция инициатора, и полимеризация возобновлялась. Поскольку уходящей группой в этом случае являлся макрорадикал поли-нБА, то многократное повторение описанных выше реакций присоединения-фрагментации привело к получению триблок сополимеров, в которых по краям макромолекулы располагаются последовательности звеньев нБА, а в середине последовательность звеньев тБА, разделенная третиокарбонатным фрагментом. Селективным гидролизом статистических и блочных сополимеров нБА-тБА по звеньям тБА были получены сополимеры АК-нБА соответствующей микроструктуры. Пары образцов статистический-блочный синтезированы по принципу минимальных различий по ММ, мономерному составу и полидисперсности в пределах каждой пары, что позволило исследовать влияние именно микроструктуры на свойства полимеров в растворах.

Для изучения гидродинамических и конформационных свойств сополимеров АК-нБА было проведено параллельное потенциометрическое и вискозиметрическое титрование их водных растворов (концентрация полимера 0.5г/100мл) в условиях, исключающих объемное разбавление, что достигалось использованием в качестве титранта раствора Na-соли того же полимера той же концентрации в щелочи. Приведенная вязкость водных растворов сополимеров АК-нБА возрастает по мере увеличения степени нейтрализации, достигая максимума при полной нейтрализации всех карбоксильных групп, содержащихся в сополимере. Однако этот эффект гораздо сильнее выражен для сополимеров блочного строения. Это означает, что при одинаковых степенях нейтрализации макромолекулы блок-сополимера находятся в более развернутой конформации, чем статистического, что связано, видимо, с большей линейной плотностью отрицательного заряда на блоках из звеньев АК.

Синтез и спектральные характеристики разветвленных полифениленов

Шапвалов А.В.⁶⁸

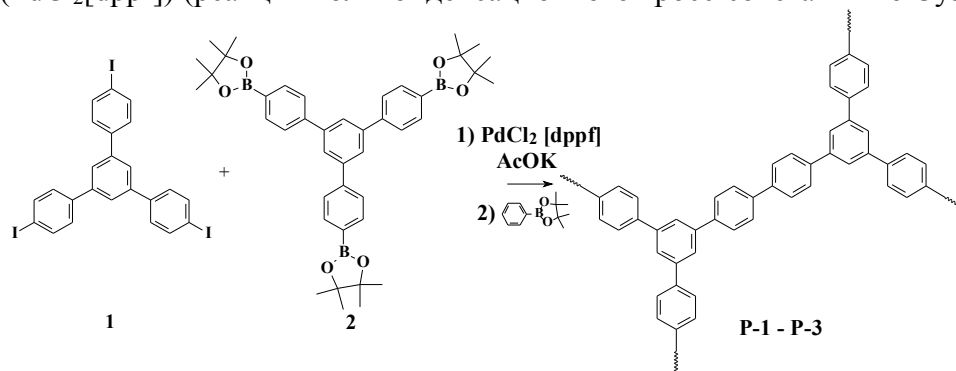
Аспирант

Учреждение Российской академии наук,

Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия

E-mail: Shapovalov-alex@yandex.ru

Использование линейных сопряженных полимеров в электролюминесцентных устройствах в качестве светоизлучающего слоя имеет ряд ограничений, поскольку такие структуры практически нерастворимы в большинстве органических растворителей, что существенно усложняет их переработку. Одним из способов решения этой проблемы является синтез разветвленных полимеров [1, 2]. В настоящей работе разветвленные полифенилены P-1 – P-3 были получены в результате взаимодействия различного соотношения сомономеров - 1,3,5-три(4'-йодфенил)бензола (1) и 1,3,5-три(4'-пинаколатобороланфенил)бензола (2) в присутствии ферроценильного комплекса палладия (PdCl₂[dppf]) (реакция поликонденсационного кросс-сочетания по Сузуки):



При соотношении сомономеров 2 и 1, равном 1:2,6 полученный полимер P-3 имел наименьшую молекулярную массу ($M_w = 4200$) и наибольшее содержание йода. При уменьшении доли сомономера 1 наблюдались уменьшение содержания йода и рост M_w . Для образцов P-2 и P-3 наблюдался максимум поглощения при 275 нм, в то время как для образца P-1 максимум поглощения соответствовал 295 нм. Мы предполагаем, что по мере увеличения молекулярной массы возрастает доля пара-фениленовых фрагментов, что и является причиной наблюдаемого bathochromного сдвига. Нормированные по поглощению спектры флуоресценции отличались по интенсивности в зависимости от массового содержания атомов галогена на периферии макромолекул, что хорошо соотносится с теорией тяжелого атома в молекулах органических люминофоров. Максимальный квантовый выход люминесценции (25 %) соответствовал образцу P-1 (14,2 масс. % йода). Таким образом была продемонстрирована возможность получения разветвленных полифениленов по реакции Сузуки и было показано, что значения квантовых выходов люминесценции полифениленов уменьшаются по мере увеличения содержания галогена.

Литература

1. Gao C., Yan D. (2004) Hyperbranched polymers: from synthesis to applications // Prog. Polym. Sci. №29, p. 183–275.
2. Khotina, I.A., Lepnev L.S., Burenkova N.S., Valetsky P.M., Vitukhnovsky A.G. (2004) Phenylene dendrimers and novel hyperbranched polyphenylenes as light emissive materials for blue OLEDs // J. Luminescence. №110(4), p. 232-238.

⁶⁸ Автор выражает признательность вед.н.с., д.х.н. Хотиной И.А. за помощь в подготовке тезисов.

Реологические свойства вязкоупругих водных растворов анионного поверхностно-активного вещества⁶⁹

Шибяев А.В., Молчанов В.С.

студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

физический факультет, Москва, Россия

E-mail: shibaev@polly.phys.msu.ru

Молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) обладают способностью к самоорганизации. В воде они могут агрегировать, образуя мицеллы. В присутствии низкомолекулярного электролита образуются длинные цилиндрические мицеллы, многие свойства которых аналогичны свойствам полимеров. Переплетаясь, мицеллярные цепи формируют сетку топологических зацеплений, что придаёт растворам ПАВ вязкоупругие свойства. Такие растворы широко применяются в качестве загустителей, в том числе в нефтедобыче. Растворы ПАВ оказываются сильно восприимчивыми к различным факторам, например, к добавлению неполярных веществ – углеводов, которые сольбилизируются в гидрофобных ядрах мицелл. В данной работе исследовано влияние углеводорода додекана на вязкоупругие свойства водных растворов анионного ПАВ – олеата калия.

Исследования проводили реологическим методом на ротационном реометре. Были получены зависимости реологических характеристик (вязкости, комплексного модуля упругости и времени релаксации) растворов олеата калия концентрации 50 ммоль/л от концентрации додекана. Показано, что вязкость растворов уменьшается более чем на четыре порядка при добавлении малых количеств додекана (10 ммоль/л). Можно выделить три области, характеризующиеся различной зависимостью вязкости от концентрации додекана. В первой области при концентрациях додекана, меньших 2 ммоль/л, растворы сохраняют вязкоупругие свойства. Их реологическое поведение хорошо описывается простой моделью Максвелла с одним временем релаксации, что следует из сравнения экспериментальных частотных зависимостей компонент комплексного модуля упругости с теоретическими. В первой области при добавлении додекана уменьшается время релаксации и значение модуля накоплений на плато, что может свидетельствовать как об уменьшении средней длины мицелл, так и об образовании капель микроэмульсии додекана, стабилизированных ПАВ. Можно полагать, что в этих условиях в растворе присутствует сетка, образованная так называемыми "живыми" мицеллярными цепями, которые многократно разрываются и рекомбинируют за время релаксации. В пользу этого свидетельствует тот факт, что при постоянном отношении концентрации ПАВ к концентрации додекана наблюдаются степенные зависимости вязкости, модуля накоплений на плато и времени релаксации от концентрации ПАВ с показателями степени, близкими к предсказанным теоретически для системы "живых" мицелл. Во второй области при концентрациях додекана, больших 2 ммоль/л, растворы теряют вязкоупругие свойства, что подтверждается исчезновением плато на зависимости модуля накоплений от частоты, а также значительным отклонением зависимости модуля потерь от модуля накоплений (представления Коула-Коула) от полуокружности. При увеличении концентрации додекана вязкость резко уменьшается. В третьей области при концентрациях додекана, больших 10 ммоль/л, вязкость растворов постоянна и близка к вязкости воды, что свидетельствует о полном разрушении сетки цилиндрических мицелл и образовании капель микроэмульсии.

Таким образом, реологическим методом исследовано влияние углеводорода на свойства водных растворов олеата калия. Показано, что растворы обладают аномально высокой восприимчивостью к углеводородам и их свойства существенно меняются при добавлении малых концентраций неполярного вещества.

⁶⁹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 08-03-00978)

Композиционные материалы на основе термопластов и модифицированных оксидов металлов

Шибанова А.М., Козак М.В., Левицкий В.Е., Суберляк О.В.

Аспирант, студент, доцент, кандидат технических наук, профессор, доктор химических наук

Национальный университет "Львовская политехника"

химический факультет, Львов, Украина

ashybanova@polynet.lviv.ua

Одним из распространенных методов модификации промышленных термопластов является создание на их основе композиционных материалов с минеральными наполнителями. Для придания композиционным материалам на основе полистирола комплекса специфических технологических и эксплуатационных свойств использовали в качестве наполнителей оксиды металлов, а именно двуоксид титана и оксид цинка, которые были предварительно модифицированы сополимерами поливинилпирролидона. Указанные модифицированные материалы, которые имеют повышенное сродство поверхности к термопластам и необходимую красящую способность, добавляли к полистиролу в вязкотекучем состоянии.

Модифицированные поливинилпирролидоном двуоксид титана и оксид цинка получали дисперсионной полимеризацией стирола в присутствии воднорастворимого инициатора, оксидов металлов и поливинилпирролидона при 70-75 °С. Осаждение полученного полимер-минерального модификата проводили центрифугированием. В дальнейшем модификат промывали водой и сушили при 60-70 °С. Полимер-минеральный модификат является собой привитой сополимер стирола на поливинилпирролидоне, который адсорбирован на поверхности TiO_2 . Наибольшее значение предельной адсорбции наблюдается при использовании поливинилпирролидона молекулярной массы 12000. В случае оксида цинка это значение составляет $1,2 \cdot 10^{-3}$ г ПВП / г ZnO, в случае двуоксида титана – $(8 \div 9) \cdot 10^{-3}$ г ПВП / г TiO_2 . Модификацию TiO_2 и ZnO осуществляли с целью улучшения смачиваемости поверхности оксидов металлов и их совместимости с полимерной матрицей на основе полистирола при переработке литьем под давлением.

На основании термомеханических исследований установлено, что введение модифицированных поливинилпирролидоном TiO_2 и ZnO влияет на интервалы фазовых переходов полистирола. Характер полученных термомеханических кривых показывает, что рядом с повышением температуры текучести при введении наполнителя происходит также изменение вида кривой. Такое изменение указывает на расширение области независимости деформации от температуры и повышение температуры текучести приблизительно на 10 °С. Следует отметить, что увеличение содержания ПВП в модифицированных оксидах металлов приводит к росту величины теплостойкости по Вика и поверхностной твердости приблизительно на 5%. Также наличие модифицированных оксидов металлов повышает ударную вязкость ПС.

Наряду с этим, литьевые изделия на основе полученных полистирольных композиционных материалов имеют равномерную белую расцветку, желаемая интенсивность которой достигается при меньшем содержании оксида металла.

Проведенные исследования эксплуатационных свойств водных дисперсий полученного полимер-минерального композита на основе сополимера ПВП и метилметакрилата показали целесообразность их использования как основы для воднодисперсионных красок. Они характеризуются высокой агрегативной и седиментационной стойкостью, повышенной разбеливающей и покровной способностью. Установлено, что композиции на основе модифицированного двуоксида титана имеют в 1,5 – 2 раза высшую покровную способность, в сравнении с композициями на основе оксида цинка.

Производное хитина – матрица для наночастиц металлов

Широкова Л.Н.¹

Аспирант

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
лаборатория химии полиэлектролитов, Москва, Россия*

E-mail: ksandra9@rambler.ru

Природное происхождение, биосовместимость, нетоксичность, хорошие механические свойства пленочных изделий на основе хитина и его производных обуславливают их широкое применение в биологии и медицине.

В связи с этим, цель данной работы – исследование возможности получения агрегативно устойчивых макромолекулярных систем на основе водорастворимого производного хитина - карбоксиметилхитина (КМХ) и наночастиц металлов.

Для проведения этого исследования мы использовали наночастицы серебра (НЧAg) и наночастицы железа (НЧFe), полученные радиационно-химическим путем в обратных мицеллах анионного ПАВ (АОТ) [1]. На основании мицеллярного раствора в изооктане может быть получена также водная дисперсия таких частиц.

Была исследована возможность стабилизации водной дисперсии НЧAg в матрице карбоксиметилхитина. В качестве стабилизатора использовали нетоксичный антиоксидант (АО) растительного происхождения, относящийся к группе флавоноидов - дигидрокверцетин (ДГКв). Показано, что в присутствии антиоксиданта растет величина оптической плотности ($\lambda = 420$ нм), характерная для НЧAg, в то время как в отсутствие ДГКв наблюдали уменьшение оптической плотности этой полосы во времени.

С использованием метода ИК-Фурье-спектроскопии было проведено исследование механизма взаимодействия НЧAg и НЧFe с полимером. Следует отметить, что НЧAg и НЧFe в водной дисперсии стабилизированы АОТ (*бис*-2-этилгексилсульфосукцинат натрия). Сложноэфирная группа АОТ характеризуется интенсивной полосой в области 1736 см^{-1} . При наличии в системе полимера – КМХ, наблюдается сдвиг полосы в сторону длинных волн (на 25 см^{-1}), что является спектральным признаком возникновения водородного связывания между сложноэфирными группами в АОТ и -ОН группами полимера. Аналогичные проявления водородного связывания наблюдали также для сульфогруппы АОТ. В присутствии в системе АО – ДГКв, отмечено значительное усиление эффекта стабилизации НЧAg и НЧFe в матрице КМХ.

Таким образом, показано, что дополнительная стабилизация наночастиц металлов в матрице производного хитина может быть достигнута введением АО растительного происхождения.

На основе КМХ, модифицированного добавками НЧAg, получены пленочные материалы. Микробиологические исследования подтвердили выраженную бактерицидную активность этих пленок [2].

Литература

1. Ревина А.А., Кезиков А.Н., Алексеев А.В., Хайлова Е.Б., Володько В.В. (2005) Радиационно-химический синтез наночастиц металлов. // Нанотехника. № 4.
2. Широкова Л.Н., Александрова В.А., Вихорева Г.А., Егорова Е.М. (2006) Макромолекулярные системы на основе полимеров ряда хитин-хитозан и наночастиц серебра. // Материалы восьмой международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». Казань.– М.: ВНИРО.

¹ Автор выражает признательность, в.н.с., к.х.н. Александровой В.А. за помощь в подготовке тезисов.

Синтез и свойства сополимеров акриловой кислоты с метоксиполиэтиленгликоль метакрилатами

Штримх А.А., Сивцов Е.В., Гостев А.И.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт, кафедра химической технологии пластмасс, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ats_86@bk.ru

Разнообразие добавок для сухих строительных смесей позволяет реализовать технологам свои самые фантастические идеи. Строительный раствор должен иметь хорошую перекачиваемость и сохранять рабочие свойства в течение заданного периода времени. Это достигается правильным выбором марки реологических добавок, в частности пластификаторов. На сегодняшний день самыми эффективными пластификаторами являются полиакрилаты, содержащие в качестве одного из сомономеров акриловую кислоту (АК). В данной работе синтезированы и исследованы сополимеры АК с метоксиполиэтиленгликоль метакрилатами (МПЭГМА), различающимися длиной полиэтиленгликольного заместителя. Методом хромато-масс спектрометрии был изучен состав промышленных образцов МПЭГМА и показано, что они представляют собой многокомпонентную смесь производных.

Сополимеризация АК с МПЭГМА проводилась при различных соотношениях мономеров в разных реакционных средах: воде, спиртах, водно-спиртовых средах. Основным критерием выбора среды было получение водорастворимых сополимеров. Исследовано влияние на протекание сополимеризации различных передатчиков цепи: изопропанола, тиомочевины, ионов меди (II). Условия проведения сополимеризации определяют эффективность полученных сополимеров как пластификаторов водо-цементной смеси. Наблюдается четкая закономерность: с уменьшением молекулярной массы (ММ) сополимера увеличивается его эффективность. Измерение ММ сополимеров АК-МПЭГМА сопряжено с рядом трудностей, связанных с их высокой склонностью к образованию межмолекулярных ассоциатов и растворимостью. Но возможен качественный анализ. Например, при переходе от изопропанола к смеси изопропанол-вода и далее к чистой воде ММ полимера возрастает, о чем свидетельствуют данные по растворимости. Наилучшие результаты по растекаемости получены на сополимере АК-МПЭГМА при мольном соотношении АК:МПЭГМА=8:2, синтезированном в изопропанол. Высокая подвижность смеси обеспечивается при водо-цементном соотношении 0.23 и содержании полимерной добавки 0.2% от массы цемента. При этом смеси присуща тиксотропность, а растекаемость сохраняется в течение по крайней мере 3 часов.

Водные растворы сополимеров АК-МПЭГМА представляют собой системы с НКТР. Так, для 25%-ного раствора в воде образца полимера, синтезированного в воде при 80°C, в присутствии ионов меди (II) и перекиси водорода в качестве инициатора, температура фазового перехода составляет 27°C. Это имеет большое практическое значение, так как ограничивает диапазон рабочих температур, однако это свойство растворов данных полимеров можно регулировать, изменяя их ММ.

На работу полимеров АК-МПЭГМА как пластификаторов влияет также марка цемента, причем для одного и того же цемента растекаемость меняется по мере его хранения, что, видимо, связано с частичной карбонизацией цемента. Нами было зафиксировано заметное уменьшение растекаемости цемента марки 500 при проведении повторного измерения через 7 дней.

Пластифицирующая способность сополимеров основана на действии стерического фактора. Карбоксильные группы звеньев АК играют роль якорных групп, которыми полимер крепится на поверхности частиц цемента, а длинные заместители звеньев МПЭГМА создают вокруг частиц слой, обеспечивающий их физическое расталкивание, но не препятствующий гидратации. С помощью программы Chem3D Ultra была предсказана структура адсорбционного слоя.

Органические полупроводящие материалы являются в последние годы объектом интенсивных исследований благодаря перспективе их использования в электронных и электрооптических устройствах нового поколения. Предпосылкой к данной работе стало описанное в литературе успешное использование звездообразных кремнийорганических тертиофенсиланов в органических фотовольтаических устройствах [1]. Ранее нами был получен ряд линейных и звездообразных битиофенсиланов, обладающих значительной люминесценцией [2]. Принципы получения би- и тертиофенсиланов очень схожи: литированный би- или тертиофен эффективно взаимодействует с этокси- или хлорсиланами различной функциональности. Однако использовать такую схему для синтеза кватротиофенсиланов не удастся ввиду недостаточной растворимости кватротиофенов при низких температурах.

В данной работе была разработана принципиально новая схема синтеза, впервые позволившая получить ряд кватротиофенсиланов I, содержащих от двух до четырех гексилкватротиофенильных фрагмента у атома кремния (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**). Наиболее трудной стадией стало получение ранее не описанных (бром)битиофенсилановых разветвляющих центров II, которые получали в два основных этапа. Сначала литиевые производные триметилсилилбитиофена взаимодействовали с хлорсиланами разной функциональности, а затем полученные (триметилсилил)битиофенсилановые центры III бромировали N-бромсукцинимидом в ДМФА. При этом происходило количественное замещение внешних триметилсилильных групп на бром с разрывом связи битиофен-кремний, а связь между центральным атомом кремния и битиофеновыми фрагментами практически не затрагивалась. Завершающей стадией синтеза этого ряда соединений являлась реакция металлоорганического синтеза кватротиофенильных фрагментов в условиях Сузуки.

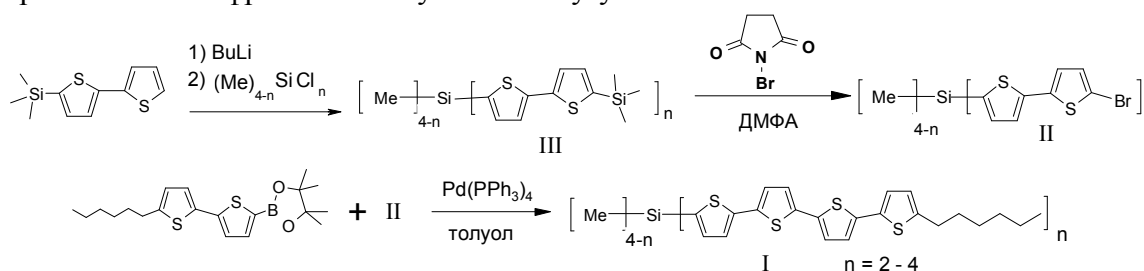


Рис. 2. Схема синтеза ряда гексилкватротиофенсиланов разной степени ветвления.

Комплексное изучение свойств полученных соединений показало, что наиболее перспективным материалом является четырехзамещенный кватротиофенсилан I ($n=4$), который оказался не только наиболее растворимым из полученного ряда соединений, но и показал хорошие характеристики в органических фотовольтаических ячейках, сделанных на его основе.

Литература.

1. S. Roquet, R. de Bettignies, A. Cravio, J. Roncali, J. Mater. Chem. 2006. V.16. P.3040-3045.

⁷⁰ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-03-01037) и Федерального агентства по науке и инновациям (Госконтракт № 02.513.11.3382).

⁷¹ Автор выражает признательность к.х.н. Пономаренко С.А. за помощь в подготовке тезисов и к.х.н. Трошину П.А. за исследование фотовольтаических свойств.

2. Shumilkina E.A., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A., Surin N.M., Pleshkova A.P., Muzafarov A.M. *Mendeleev Commun.*, 2007, 17, 34-36.